



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

Ge-Sb-Te 박막의 저항 변화 현상에 관한 연구

A study on resistive switching phenomenon in
Ge-Sb-Te thin film

2013 년 12 월

서울대학교 대학원

재료공학부

유 시 정

Ge-Sb-Te 박막의 저항 변화 현상에 관한 연구

A study on resistive switching phenomenon in
Ge-Sb-Te thin film

지도교수 황 철 성

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013 년 12 월

서울대학교 대학원
재료공학부
유 시 정

유시정의 석사학위 논문을 인준함
2013 년 12 월

위 원 장

김 형 준 (인)

부 위 원 장

황 철 성 (인)

위 원

한 승 우 (인)

국문초록

통칭 GST 라 불리는 Ge, Sb, Te 의 삼성분계 화합물은 상변화 메모리의 기록층에 사용되는 물질로 가장 널리 알려진 칼코제나이드 계열 물질이다. GST 를 이용한 상변화 메모리는 그 우수한 동작 특성 및 축소화 한계에 영향을 받지 않는 고집적 기억 소자로서의 가능성 등의 장점으로 가장 주목받는 차세대 메모리 중 하나이지만, RESET 과정에 필요한 높은 전력 소모량 등의 단점 역시 가지고 있다. 최근, 상변화를 수반하지 않는 GST 에서의 저항 변화 현상이 보고되어, 이러한 단점들을 극복할 수 있는 새로운 가능성이 제시되고 있다.

본 연구에서는 GST 의 상변화를 수반하지 않는 양극성 저항 변화 거동 특성에 대해 살펴보고, 이러한 저항 변화 현상의 메커니즘을 제시하였다. 다양한 전극 면적을 갖는 크로스바 형태의 $\text{Ti}/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_x/\text{Pt}$ ($x=5$ or 7) 소자를 제작하여 GST 에서의 양극성 저항 변화 거동 및 그 특성에 대해 평가하였다. 특히 Te 함량이 높은 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성을 통해 과량의 Te 이 소자 구동에 미치는 영향에 대해 알아보고자 하였다. 제작된 두 소자에서는 모두 저항비($R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$)가 매우 높은 전형적인 양극성 저항 변화 거동이 관찰된 반면, 단극성 저항 변화 거동은 나타나지 않았다. 또한 두 조성 모두 동일한 저항 변화 특성을 나타냈으나, Te 조성이 증가함에 따라 electroforming 과정에서 필요한 전압이 감소하는 경향을 나타내었다. 고저항상태의 저항은 전극 면적 의존성을 나타내지 않는 반면 저저항상태의 저항은 전극 면적 의존성을 나타내었고, 이를 통해 저항 변화가 전도성 필라멘트의 생성과 소멸에 의한 현상임을 밝힐 수 있었다. 또한 소자는 저저항상태서 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하는 반도체적인 특성($d\sigma/dT>0$)을 나타내었는데, 이를 통해 생성된 전도성 필라멘트가 반도체 물질로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과와 더불어 온도의존성을

통한 전도의 활성화 에너지 계산 등을 통하여 GST 에서의 양극성 저항 변화 거동이 강한 전계 아래서의 Te 원자들의 이동에 의한 전도성 필라멘트의 생성과 소멸에 의한 현상임을 제시하였으며, HRTEM 분석을 통해 제시된 메커니즘의 타당성을 다시 한 번 검증하였다.

주요어 : Ge-Sb-Te, Bipolar resistive switching

학번 : 2012-22540

이름 : 유시정

Table of contents

국문초록.....	i
Table of contents	iii
List of Figures	vi
List of Table	xi
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 GST의 물성.....	3
2.1.1 구조적 특성	6
2.1.1.1 결정상의 구조.....	6
2.1.1.2 비정질상의 구조.....	9
2.1.2 전기적 특성	11
2.1.2.1 비정질 반도체의 전자 상태.....	11
2.1.2.2 GST 의 전자구조	13
2.2 저항 변화 현상.....	15
2.2.1 저항 변화 현상의 분류.....	15
2.2.2 저항 변화 현상의 메커니즘	17
2.2.2.1 필라멘트 모델.....	17
2.2.2.2 계면 모델.....	21

2.2.3 GST 에서의 저항 변화 현상	21
2.2.3.1 Ovonic Threshold Switching (OTS)	24
2.2.3.2 고체 전해질로서의 GST	28
3. 실험 및 분석 방법	29
3.1 증착 및 공정 장비	29
3.2 소자 제작	31
3.3 분석 방법	33
3.3.1 화학적 특성	33
3.3.2 전기적 특성	33
3.3.3 구조적 특성	33
4. 결과 및 고찰	35
4.1 GST 층의 화학적, 구조적 분석	35
4.2 저항 변화 거동	39
4.2.1 전류-전압 특성	39
4.2.2 Te 함량이 스위칭 특성에 미치는 영향	43
4.3 저항 변화 메커니즘 분석	45
4.3.1 전극 면적 의존성	45
4.3.2 LRS 저항의 온도 의존성	49
4.3.3 저항 변화 현상 모델	54
4.3.4 TEM 분석	60
4.4 신뢰성 특성 분석	69

5. 결론	74
Appendix	75
References	81
Abstract (in English)	86

List of Figures

Fig 2.1. Ternary phase diagram depicting different phase-change alloys, their year of discovery as a phase-change alloy and their use in different optical storage products.

Fig 2.2. Schematic image of the crystal structure of the rocksalt-like phase of, for example, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ or $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Local distortions are not depicted.

Fig 2.3. Formation energies for a) Ge and b) Sb vacancies for different concentrations of vacancies. The corresponding stoichiometries are marked above. Negative values for the formation energies mean that the respective compound is energetically preferred. The distortion lead to a further reduction of the order of half an eV (denoted as an asterisk).

Fig 2.4. Fragments of the local structure of GST around Ge atoms in the crystalline (left) and amorphous (right) states.

Fig 2.5. band diagram for amorphous chalcogenide. On the left is Mott's model and on the right is the mapping in a standard semiconductor band diagram.

Fig 2.6. Band diagrams for both crystalline and amorphous phase implemented in the numerical model.

Fig 2.7. I–V characteristics for (a) unipolar (nonpolar) switching in a Pt/NiO/Pt cell and (b) bipolar switching in a Ti/La₂CuO₄/La_{1.65}/Sr_{0.35}/CuO₄ cell.

Fig 2.8. Typical current–voltage characteristic of a Ag/Ag–Ge–Se/Pt electrochemical metallization cell using a triangular voltage sweep.

Fig 2.9. (a) Unipolar resistive switching behavior. (b) Schematics of the initial state (as–prepared sample) and (1) forming, (2) reset, and (3) set processes.

Fig 2.10. Schematic diagram of phase change mechanism by electric pulse.

Fig 2.11. Energy band diagram along the vertical section of a PCM device corresponding to the bias condition reported on the left.

Fig 2.12. Nucleation of conductive (crystalline) phase in a host of resistive (amorphous) GST material starts with nucleation of a long cylinder embryo (a) followed by nucleation of spherical particles at the cylinder edge (b).

Fig 3.1. Schematic diagram of DC sputtering system used in this study.

Fig 3.2. Optical microscopic image and schematic image of fabricated crossbar pattern devices.

Fig 4.1. AES results of a) 225 and b) 227 samples.

Fig 4.2. XRD results for 227 sample.

Fig 4.3. Bipolar switching behavior of GST.

Fig 4.4. Bipolar switching behavior for various I_{cc}

Fig 4.5. Effect of Te composition on forming voltage for electroforming process

Fig 4.6. Electrode area dependence of LRS current.

Fig 4.7. I_{cc} dependence of LRS current.

Fig 4.8. Temperature dependence of LRS current.

Fig 4.9. $\ln I$ versus $1000/T$ curves for LRS at given V and activation energy for conduction calculated from the slope of the best linear fitted graph as a function of V .

Fig 4.10. Evolution of compositional variation by the dc single-pulse stress with respect to the stress time (Δt_m) of 0.17, 0.53, 1.02, and 1.27 ms in the molten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Fig 4.11. Schematic representations of the microscopic state of a) early stage of electroforming, b) electroforming / SET process, c) filament forming completion.

Fig 4.12. Schematic representations of the microscopic state of a) early stage of RESET, b) RESET process, c) complete dissolution of filament.

Fig 4.13. Cross-section a) STEM image and b) bright-field image of Pt/GST/Ti stack of the device. The area was divided into three parts for HRTEM observation. Each HRTEM images are shown in Fig 4.16

Fig 4.14. a) Selected-area diffraction pattern of the film, b) dark-field image obtained from the diffraction spot marked as a circle in the diffraction pattern.

Fig 4.15. HRTEM image 1 of the region of interest.

Fig 4.16. HRTEM image 2 of the region of interest.

Fig 4.17. HRTEM image 3 of the region of interest.

Fig 4.18. Te inclusion at the bottom electrode interface.

Fig 4.19. EDS elemental mapping results for a) Ti and b) Te of the region of interest.

Fig 4.20. Retention characteristics for 227 samples. a) LRS and HRS retention characteristics, b) HRS retention characteristics for various read voltage.

Fig 4.21. Retention characteristics for 225 sample.

Fig 4.22. Endurance characteristics for a) 227 sample, b) 225 sample.

Fig A1. ALD system used in this study.

Fig A2. Phase diagram of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{--Te}$ pseudo-binary system. The red line indicates $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ composition.

Fig A3. XRD results of annealed samples.

Fig A4. HRTEM image of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ film and its FFT(Fast Fourier Transform) image.

List of Tables

Table 3.1. Sputtering condition of 225 and 227.

Table 4.1. Composition and thickness of 225 and 227 samples confirmed by XRF and SEM.

Table A1. Deposition condition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ thin film by ALD.

Table A2. Annealing condition of the annealed samples

1. 서론

S. Ovshinsky 가 1968 년 최초로 칼코제나이드의 물질에서의 가역적인 저항 변화 현상¹ 을 보고한 이래로, 칼코제나이드 계열의 상변화 물질과 그 응용에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으며, 특히 최근 들어서는 이러한 현상을 기억 소자에 응용하기 위한 연구들이 활발히 이루어지고 있다. 이 중에서도 특히 기존 광학 저장 매체에 널리 사용되던 Ge-Sb-Te 삼성분계 화합물은 그 우수한 상변화 특성을 바탕으로 기억 소자 응용에 있어 가장 집중적으로 연구가 진행되고 있는 상변화 물질이다.^{2, 3}

상변화 메모리는 기존의 DRAM, 플래시 메모리 등의 전하 기반 기억 소자들이 가지고 있는 축소화 한계에 관한 문제에서 자유로울 뿐 아니라, 그에 버금가는 우수한 동작 특성을 지니고 있어 가장 주목받는 차세대 메모리로 손꼽히고 있다. 특히 상변화 메모리는 비휘발성 메모리로, 현재 가장 널리 쓰이는 비휘발성 메모리인 NAND, NOR 플래시에 비해 몇 가지 큰 장점을 갖는다. 먼저 NAND 플래시 메모리와는 달리 상변화 메모리는 그 구조상 완벽한 임의 접근(Random Access)이 가능하며, 따라서 효율적인 저장 및 빠른 동작이 가능하다. 게다가 임의 접근이 가능한 NOR 플래시에 비해서도 훨씬 빠른 쓰기 시간(<100 ns, NOR 플래시의 경우 수 μ s ~ ms)과 상대적으로 낮은 구동 전압(3V, NOR 플래시의 경우 15~20 V) 등의 우수한 동작 특성을 갖는다. 게다가 1 selector - 1 resistor 의 비교적 간단한 구조를 가져 제작이 용이하다는 장점까지 가져, 장기적으로는 기존 플래시 메모리 위주의 비휘발성 기억 소자를 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 상변화 메모리가 완벽하게 기존의 기억 소자들을 대체하기 위해서는 몇 가지 극복해야 할 장애물들이 존재한다. 그 중 가장 큰 문제는 쓰기 과정에 필요한 전류의 양이 크다는 것인데^{4, 5}, 이는 소자 전체의

전력 소모량을 증가시킬 뿐 아니라, 구조가 고집적화됨에 따라 선택 소자를 통해 흘려줄 수 있는 전류량이 제한되기 때문에 ⁶ 소자 동작에 있어 치명적인 문제를 초래할 수 있게 된다.

한편, 상변화를 수반하지 않는 Ge-Sb-Te 삼성분계 화합물에서의 양극성 저항 변화 현상이 최근들어 보고되고 있으며,^{7, 8, 9} 이는 상변화에 의한 저항 변화 현상에 비해 쓰기 과정에서 요구되는 전류량이 굉장히 낮아 기존의 상변화 메모리가 갖는 단점들을 극복할 수 있는 좋은 대안을 제시할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그러나 이러한 양극성 저항 변화 현상은 그 거동만이 보고되고 있을 뿐 정확한 메커니즘에 대한 연구는 드문 실정이다. 본 연구에서는 Ge-Sb-Te 삼성분계 화합물에서의 양극성 저항 변화 거동 및 그 특성을 관찰 및 분석하고, 이를 바탕으로 기존의 상변화를 수반하는 저항 변화 현상과는 다른 새로운 저항 변화 현상을 설명할 수 있는 모델을 수립하고, 그 타당성을 검토하고자 한다. 또한 소자의 신뢰성 특성을 측정하여 소자의 실제 응용 가능성에 대해 평가하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. GST 의 물성

칼코제나이드는 하나 이상의 16 족(칼코젠) 원소를 포함하는 화합물을 일컫는다. 칼코제나이드 계열 화합물들은 열에 의해 결정질과 비정질로 빠르게 변화하고, 이러한 상변화에 의해 광학적, 전기적 성질이 크게 변화하는 특징을 가진다. 이러한 독특한 물성 때문에 칼코제나이드 화합물은 상변화 물질이라고도 불리며, 오랜 기간 광학저장매체 (CD-ROM, DVD, Blu-ray disks)의 핵심 물질로 사용되어왔다.² 가장 먼저 사용된 것으로 알려진 물질은 텔루륨 기반의 안티모니, 황, 인이 도핑된 $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ ¹ 이다. 이후 GeTe ¹⁰, $\text{Ge}_{11}\text{Te}_{60}\text{Sn}_4\text{Au}_{25}$ ¹¹ 등의 빠른 상변화와 뚜렷한 광학적, 전기적 특성의 차이를 보이는 물질들이 발견되게 되고, 이는 곧 가장 널리 알려진 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 계선상에 위치한 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ¹² 등의 물질의 발견으로 이어지게 된다. 또 다른 조성의 상변화 물질로는 도핑된 Sb_2Te 가 있으며, 도펀트로는 주로 Ag, In, Ge 등이 사용된다.¹³ 이러한 Sb_2Te 계열 물질 중에서는 $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}$ (AIST) 이 가장 널리 알려있으며, DVD-RW 등의 재기록이 가능한 광학저장매체에 주로 사용되고 있다. 지금까지 나열된 것들과 더불어 다양한 종류의 칼코제나이드 화합물 및 상용화된 제품들이 Fig. 2. 1 에 나타나있다.

이렇듯 다양한 상변화물질 가운데에서도, 통칭 GST 라고 불리는 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 계선상에 위치하는 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 등의 칼코제나이드 화합물은 그 특성이 차세대 비휘발성 기억소자의 응용에 가장 적합하여 널리 주목받고 있는 물질이다. $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 계선상의 화합물은 GeTe 함량이 증가할수록 안정적인 상변화 특성을 보여주는 반면 결정화속도가 느려지게 되고, 반면

Sb_2Te_3 함량이 증가할수록 결정화 속도가 증가하나 비정질 상태의 안정성이 감소하여 비정질상의 자발적인 결정화가 일어나게 된다. 따라서 계선상의 중간에 위치하는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성의 화합물은 상대적으로 빠른 결정화 속도와 비정질상의 안정성을 바탕으로, 기억소자 응용에 가장 적합한 물질로 손꼽히고 있다.

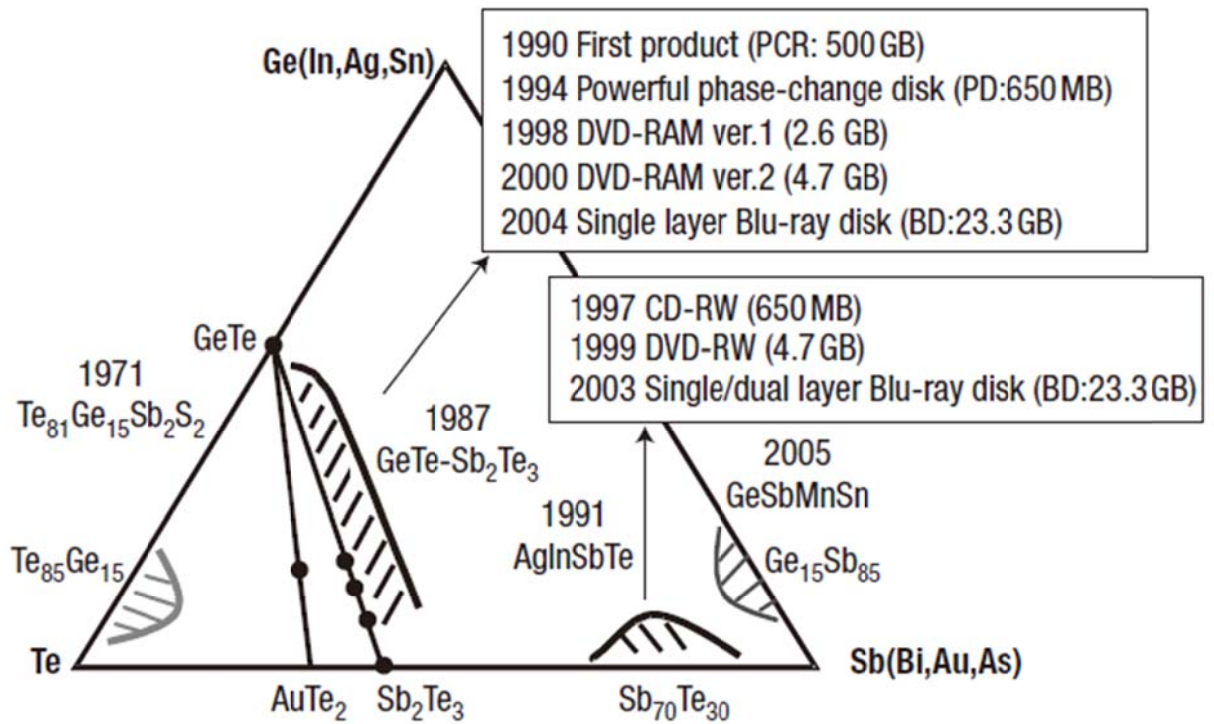


Fig 2.1. Ternary phase diagram depicting different phase-change alloys, their year of discovery as a phase-change alloy and their use in different optical storage products.²

2.1.1. 구조적 특성

2.1.1.1. 결정상의 구조

GST 의 전형적인 결정구조가 Fig 2.2 에 나타나있다. 그림에서 볼 수 있듯이, GST 는 Te 원자가 한 격자위치를, Ge 과 Sb 가 다른 격자위치를 차지하고 있는 rock-salt 구조를 가지고 있다. 이 때 널리 사용되는 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 등의 조성의 경우 Ge, Sb : Te 의 비율이 1:1 이 되지 않기 때문에 Te 의 격자위치는 완전히 점유되는 반면, Ge, Sb 의 격자위치에는 필연적으로 공공이 존재하게 된다. 이상적인 rock-salt 구조에서는 각각의 원자들이 6 개의 결합을 하게 되고, 따라서 각 원자들이 6 개의 최외각전자를 가져야 한다. 이 때 Ge 는 2 개, Sb 는 1 개의 전자가 부족하기 때문에 이 부족한 전자들은 앞서 언급된 공공 쪽을 향하고 있는 Te 의 오비탈로부터 공급받게 된다. 이러한 측면에서 볼 때 GST 내에 존재하는 공공들은 구조의 본질적인 부분이라고 할 수 있다. 이러한 측면은 제일원리 계산을 통해서도 확인할 수 있는데, Fig 2.3 에 나타난 계산결과 ¹⁴ 와 같이 일정 수준의 공공은 오히려 전체적인 구조를 안정시키는 것을 확인할 수 있다.

이러한 높은 비율의 공공농도와 더불어, 또 하나의 GST 의 특징 중 하나는 바로 결정격자 내의 상당한 정도의 뒤틀림이다. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 측정 결과 ¹⁵ 를 통해 비정질과 결정질의 배열간의 차이를 밝혀냈을 뿐 아니라 상온에서의 결정 격자 구조 내에 상당한 정도의 국소적인 뒤틀림이 존재하고 있음이 알려졌다.

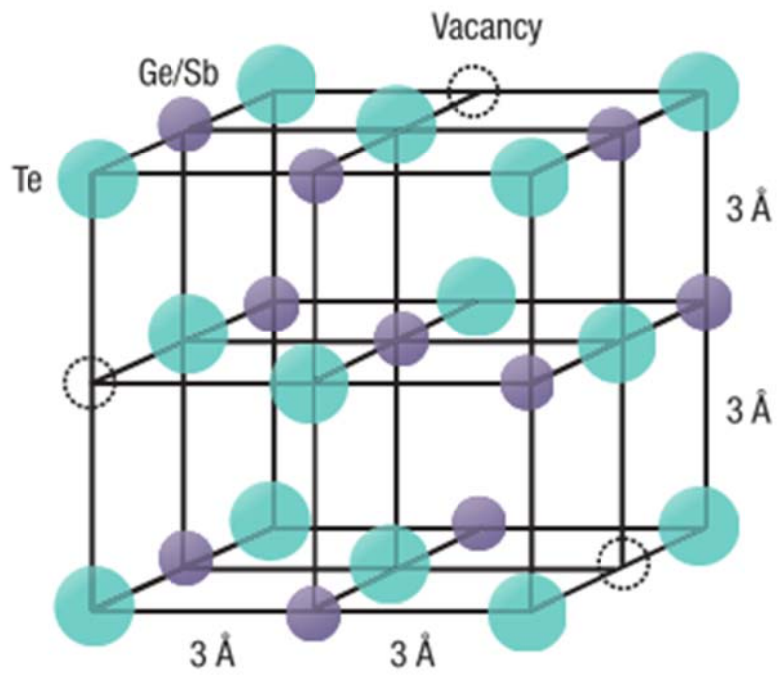


Fig 2.2. Schematic image of the crystal structure of the rocksalt-like phase of, for example, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ or $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Local distortions are not depicted.²

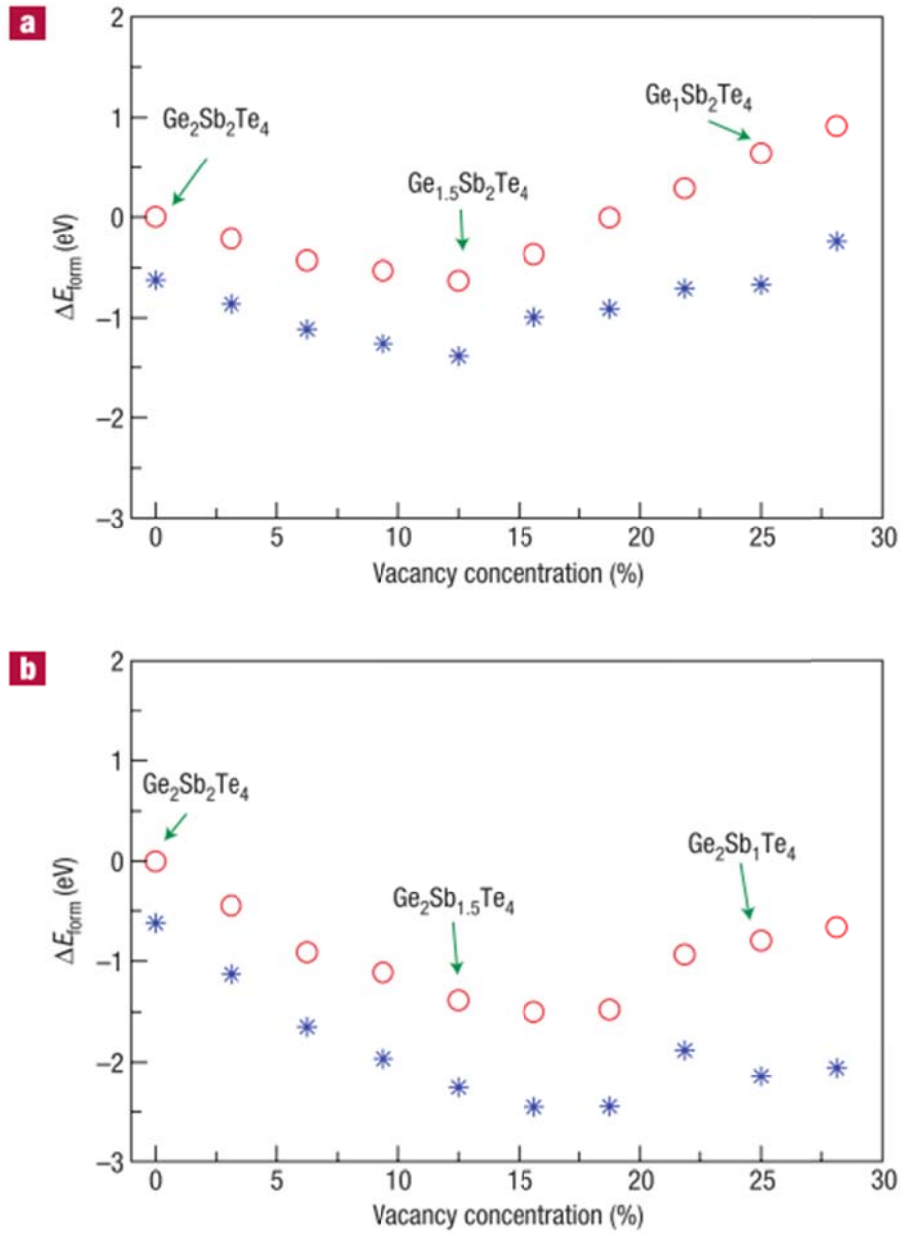


Fig 2.3. Formation energies for a) Ge and b) Sb vacancies for different concentrations of vacancies. The corresponding stoichiometries are marked above. Negative values for the formation energies mean that the respective compound is energetically preferred. The distortion lead to a further reduction of the order of half an eV (denoted as an asterisk).¹⁴

2.1.1.2. 비정질상의 구조

비정질은 대체로 좁은 범위에서는 결정질과 비슷한 배열 상태를 갖고 있으나, 넓은 범위에서 원자의 배열상태의 주기적인 규칙성이 결여된 상태를 일컫는다. 이러한 비정질의 구조를 이해하기 위해서는 원자 결합의 메커니즘에 대한 이해가 선행되어야 한다. 많은 비정질 물질에 대해 그 결합 및 비정질적 특성을 밝히기 위한 과학적 도구들이 발전해왔지만, 결정질과 비정질 간의 변화가 쉽고, 반면 그 구조적 차이가 명확한 GST 와 같은 상변화 물질의 경우 이러한 도구들을 그대로 적용시키는 것은 매우 복잡한 일이다. Kolobov 등의 EXAFS 실험¹⁶에 의해 Fig 2.4 과 같이 비정질 상태에서는 Ge 원자가 사면체 결합(tetrahedral bonding)을 하고 있는 반면, 결정질 상태에서는 팔면체 결합(octahedral bonding)을 하고 있음이 밝혀졌다. 저자는 이러한 결정질과 비정질 사이의 원자결합의 전환을 ‘umbrella flip’으로 명명하고, 이러한 전환이 강한 공유결합을 끊지 않으면서도 효과적으로 구조의 변화를 이루어냄으로써, 상변화물질의 특징인 빠른 상변화 속도를 가능케 하는 원인이 되었다고 말하고 있다.

$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 에 대한 연구를 통해 밝혀진 바에 의하면 GST는 앞서 언급된 rocksalt 구조의 입방체 구조 외에도 스피넬 구조와 유사한 형태의 원자배열을 가질 수가 있다. 이 구조에서 모든 Ge 원자들은 네 개의 이웃한 Te 들과 결합하고 있으며 (tetrahedral bonding) Sb 와 Te 는 rocksalt 구조와 비슷한 위치에 자리잡고 있다. 이러한 스피넬 구조는 경원소들로 이루어진 칼코제나이드 화합물들 (셀렌화물, 황화물, 산화물 등)에서도 많이 발견된다.

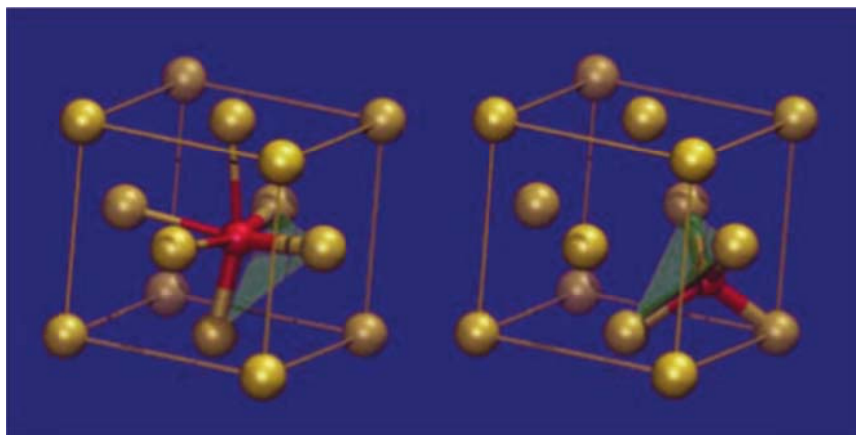


Fig 2.4. Fragments of the local structure of GST around Ge atoms in the crystalline (left) and amorphous (right) states.¹⁶

2.1.2. 전기적 특성

2.1.2.1. 비정질 반도체의 전자 상태

결정상의 칼코제나이드의 전자구조는 그 규칙적인 원자배열로 인해 블로흐 정리를 통해 설명할 수 있다. 반면 넓은 범위의 규칙성이 결여된 비정질에서는 이러한 블로흐 정리를 적용시키는 것이 불가능하다. 하지만 비정질 화합물, 특히 비정질 반도체의 전자구조를 밝히고자 하는 연구가 꾸준히 행해져왔고, 다양한 전도 특성을 갖는 편재화된 전자상태가 존재한다는 사실이 밝혀졌다. Fig 2.5 에 결정질 반도체와 비정질 반도체의 밴드구조의 차이점이 간략하게 나타나있다. 이 모델에 의하면 전하운반체의 이동도는 에너지 준위의 함수로 주어지며, mobility edge 라고 불리는 특정한 에너지 준위가 전도대와 낮은 이동도 상태(편재화된)를 구분하는 기준이 된다. 만약 이런 낮은 이동도를 갖는 편재화 상태를 일종의 포획 중심(trapping center)라고 본다면, 비정질 반도체를 포획밀도(trap density)가 매우 높은 결함이 매우 많은 결정질 반도체처럼 생각할 수 있다.

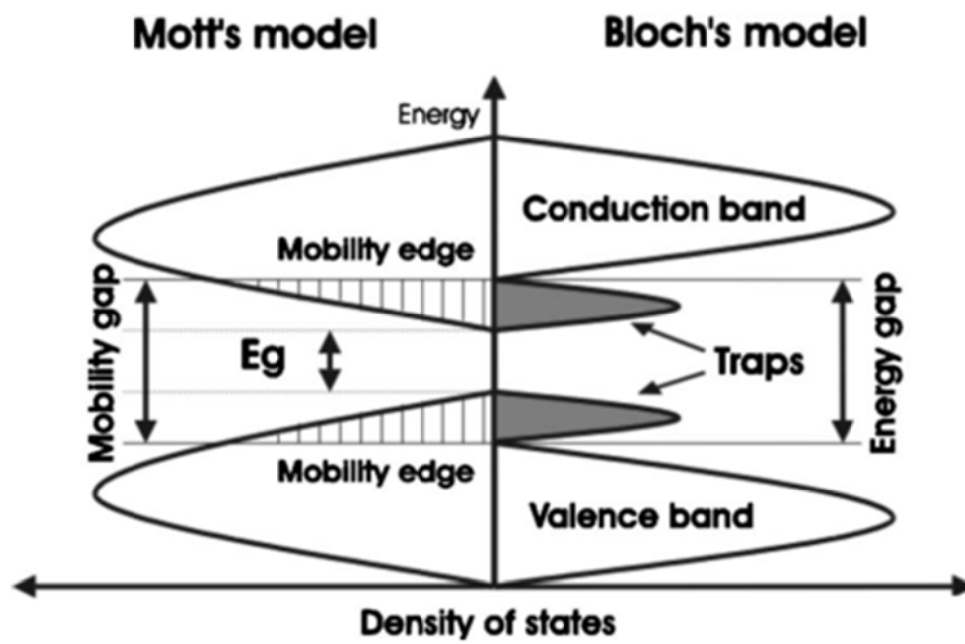


Fig 2.5. band diagram for amorphous chalcogenide. On the left is Mott' s model and on the right is the mapping in a standard semiconductor band diagram.¹⁷

2.1.2.2. GST 의 전자구조

결정질 GST 는 대략 0.5eV 의 광학 밴드갭을 가지는 것으로 보고되어있다. 결정질 상태에서의 전자전도는 $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 정도의 농도를 갖는 자유정공들에 의해서 이루어지므로, 전도도가 온도에 거의 무관한 준축퇴형 반도체(quasi-egenerated semiconductor)의 성질을 갖는다. Table 2.1 에 GST 의 몇 가지 전기적 특성들을 나타내는 값들이 나타나있다. 앞서도 말했듯 결정구조 내에 본질적으로 존재하는 공공들의 농도가 전체 원자 밀도에 대해 상당한 비율을 가지며, 이들이 음으로 대전되어 있기 때문에 이들은 Fig. 2.6 에서 볼 수 있듯이 대략 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 가량의 밀도를 갖는 억셉터 준위로 나타나게 된다. 이 준위는 가전자대에서 약 100meV 정도 위에 위치하며, 페르미 준위를 가전자대에서 대략 50meV 위에 위치하도록 하여, P 형 축퇴형 반도체의 거동을 나타낸다. 비정질 상태는 약 0.7eV 의 광학 밴드갭을 가지며, 온도가 증가함에 따라 전자전도도가 증가하는 진성반도체 거동을 나타낸다. 비정질 deer hunter full album 상태는 mobility edge 위에 존재하는 낮은 이동도를 갖는 tail 은 두 개의 결합을 하고 있는 칼코젠 원자의 고립전자쌍(C^0_2)와 연관되어 있다. 이들은 가전자대로부터 약 200meV 까지 이어져있고, $10^{20}-10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 정도의 밀도를 갖는다. 또한 전도대와 가전자대 근처의 유사 도너 및 유사 어셉터 결합 준위들은 세 개의 결합을 하고 있는 칼코젠 원자(C^0_3)와 하나의 결합을 하고 있는 칼코젠 원자(C^0_1)가 원자가 교체쌍(valence alternation pair, VAP)를 이루며 만들어진 결합(C^+_3, C^-_1)과 연관되어 있으며, $10^{18}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 정도의 밀도를 갖는다.

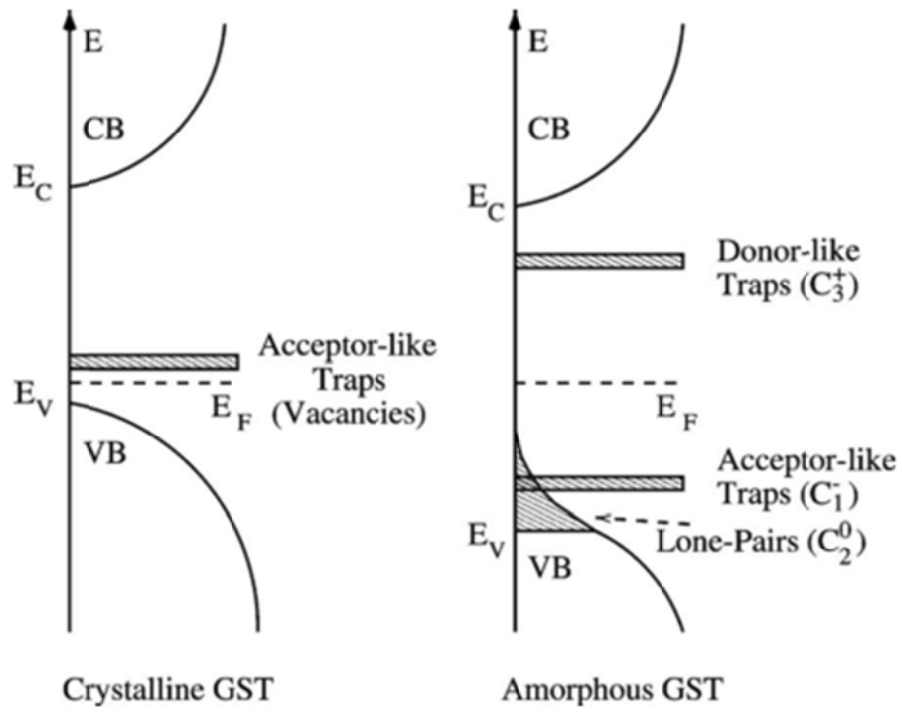


Fig 2.6. Band diagrams for both crystalline and amorphous phase implemented in the numerical model.¹⁷

2.2. 저항 변화 현상

2.2.1. 저항 변화 현상의 분류

저항변화 현상은 계 내에서의 고저항상태(HRS)와 저저항상태(LRS) 간의 가역적인 변화를 일컫는다. 전압, 또는 전류를 가해줌으로써 각각의 HRS 와 LRS 로 전환할 수 있으며 한번 전환된 이후로는 긴 시간 동안 해당하는 저항상태를 유지하게 된다.

전류-전압 특성의 관점에서 볼 때, 저항변화현상은 Fig 2.7 에 나타난 것과 같이 단극성(unipolar) 거동과 양극성(bipolar) 거동의 두 종류로 분류할 수 있다. 최초 고저항 상태인 pristine 상태의 셀이 높은 전압에 의해 LRS 상태로 전환되는 과정을 ‘electroforming’ 과정이라고 하며 이 electroforming 과정 이후 LRS 상태인 셀이 다시 HRS 로 전환되는 과정을 RESET 과정이라고 한다. HRS 에서 다시 LRS 로 전환되는 과정은 SET 과정이라 하며 보통 RESET 에 필요한 전압보다 더 큰 전압을 필요로 한다. SET 과정에서는 보통 전류가 외부 회로에 의해 일정 값 이상을 넘지 못하도록(current compliance) 제한된다. 단극성 저항 변화(unipolar resistive switching, URS)의 경우, SET 과 RESET 과정이 모든 방향의 쓰기 전압의 방향에서 가능하다. 이러한 단극성 저항 변화 현상은 많은 이성분 금속 산화물(binary metal oxide, BMO)들에서 널리 관찰된다.^{18, 19, 20, 21, 22} 반면 SET 과정과 RESET 과정이 서로 다른 전압 방향에서만 일어날 때, 이 저항변화 현상은 양극성 저항 변화(bipolar resistive switching) 이라고 한다. 이러한 양극성 저항변화 현상은 금속 산화물 뿐 아니라 페로브스카이트 산화물 등 많은 종류의 산화물 반도체에도 발견된다.^{23, 24, 25, 26, 27}

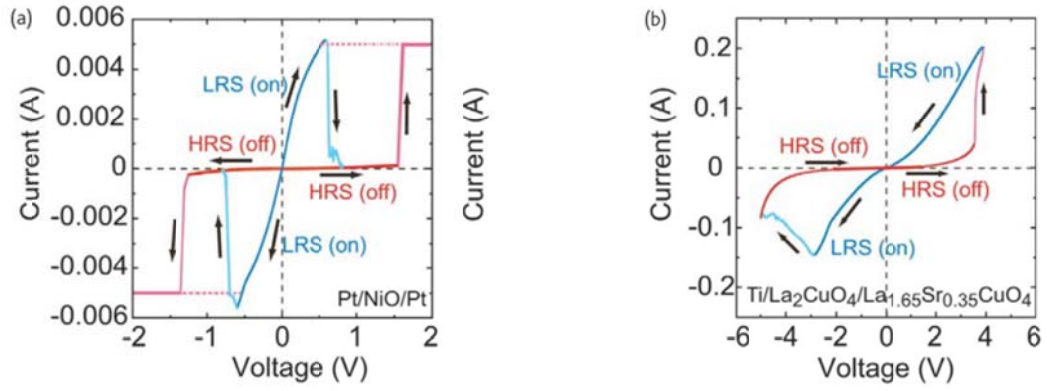


Fig 2.7. I–V characteristics for (a) unipolar (nonpolar) switching in a Pt/NiO/Pt cell and (b) bipolar switching in a Ti/La₂CuO₄/La_{1.65}/Sr_{0.35}/CuO₄ cell.²³

2.2.2. 저항 변화 현상의 메커니즘

다양한 연구를 통해 저항 변화 현상의 메커니즘이 밝혀지고 있다. 이들은 크게 ‘필라멘트 모델’과 ‘계면 모델’의 두 가지로 크게 분류할 수 있다. 아래에 두 가지 모델이 간략하게 소개되어 있다.

2.2.2.1. 필라멘트 모델

가장 먼저 보고된 필라멘트 모델은 NiO 박막에서의 Ni 금속성 필라멘트의 생성과 끊어짐에 의한 저항 변화 현상에 관한 연구결과이다. 최근, Kwon 등의 연구 결과에 의하면 Pt/TiO₂/Pt 구조에서의 저항 변화 현상 역시 마그네티스미라 불리는 금속성의 Ti_nO_{2n-1} 조성 필라멘트의 생성과 끊어짐에 의한 것임이 밝혀졌다.²⁸ 이러한 필라멘트 모델은 크게 양극성 저항 변화 거동을 나타내는 경우와 단극성 저항 변화 거동을 나타내는 경우 두 가지로 나눌 수가 있다. 먼저 Fig 2.8 에는 Ag/Ag-Ge-Se/Pt 에서의 필라멘트 형태의 양극성 저항 변화 메커니즘이 도식적으로 나타나있다. 세부적인 반응 메커니즘은 다음과 같다.

- i) 활성 전극의 금속원자들이 전자를 잃고 이온화되고
- ii) 이온화된 M^{z+} 양이온들이 높은 전기장에 의해 고체 전해질을 통해 반대 방향으로 이동하게 되며
- iii) 반대편 전극에서 양이온들이 다시 아래 반응을 통해 환원되어 금속 필라멘트가 성장하게 된다.

또한 Fig 2.9 에는 필라멘트 형태의 단극성 저항 변화 현상이 도식적으로 나타나있다. 1) electroforming 및 SET 과정에서는 필라멘트 형태의 전도

경로가 유전체 물질의 약한 절연파괴(dielectric breakdown)의 형태로 생성된다.

2) 필라멘트의 끊어짐은 RESET 과정에서 나타나며 전체 저항상태는 HRS 로 전환된다. 3) 열적 활성화에 의한 산화환원 반응 및 전극과 유전체 박막과의 계면에서의 양극 산화(anodization)등의 반응을 통해 필라멘트의 생성과 끊어짐이 이루어진다.

지금까지 설명했던 MIM(metal-insulator-metal) 구조의 박막에서의 다른 연구들 역시 필라멘트에 의한 저항 변화 현상을 뒷받침해주고 있다. 전극 면적 의존성과 유전체 물질의 두께 의존성에 관한 연구에 의하면 HRS 에서는 전극 전체에서 균일하게 전류가 흐르는 반면, 필라멘트가 생성된 LRS 에서는 전류가 전극 내의 굉장히 좁은 특정 면적 내로 국한되어 흐르게 된다. 또한, 유전체 물질의 두께를 달리하며 측정한 연구 결과에 의하면 SET 과 RESET 에 필요한 전압은 유전체의 두께와 무관하다. 이는 SET 과 RESET 의 전환이 균일한/불균일한 전류 분포와 연관되어 있음을 의미한다.

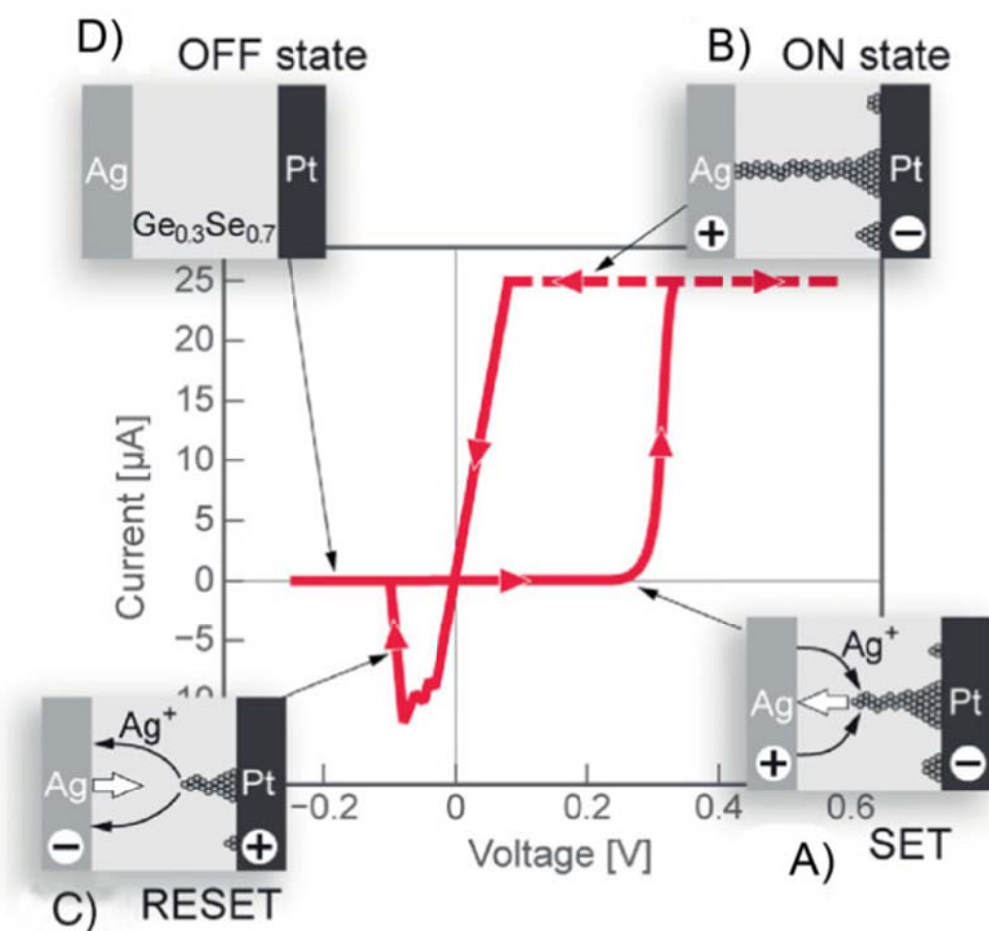


Fig 2.8. Typical current–voltage characteristic of a Ag/Ag–Ge–Se/Pt electrochemical metallization cell using a triangular voltage sweep.²⁹

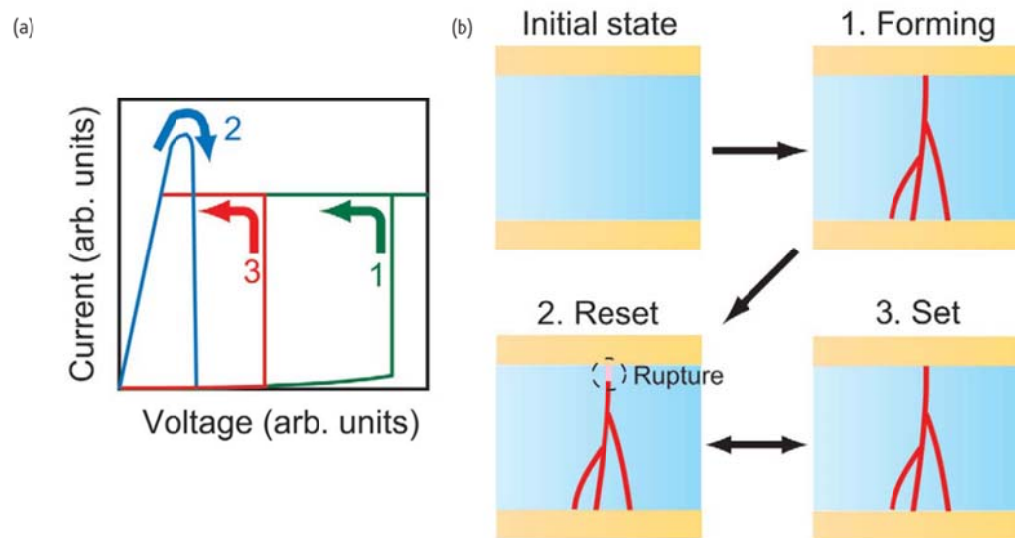


Fig 2.9. (a) Unipolar resistive switching behavior. (b) Schematics of the initial state (as-prepared sample) and (1) forming, (2) reset, and (3) set processes.²³

2.2.2.2. 계면 모델

또 다른 저항 변화 현상의 메커니즘은 금속 전극과 절연체 사이의 계면에서 일어나는 현상을 바탕으로 한 이른바 계면 모델이다. 이 모델은 대부분 양극성 저항 변화 거동을 나타내는 시스템과 관련되어 있다. Pt/TaO_x/Pt 구조의 소자에서의 저항 변화 현상은 전극과 산화물 사이의 계면에서의 산화환원 반응에 의한 것임이 hard X-ray photoemission spectroscopy(HX-PES)에 의해 밝혀졌다.³⁰ 이 연구에서는 저항 변화 현상의 원인으로 산화환원 반응에 의한 산화물과 전극 사이의 장벽 높이의 변화를 지목하고 있다. 계면에는 Ta₂O_{5-δ}와 TaO_{2-δ}가 자리하고 있는데, RESET 과정에서 양의 전압을 가하게 되면 O²⁻이온이 전계에 의해 움직이게 되고 TaO_{2-δ}와 O²⁻의 산화 반응에 의해 Ta₂O_{5-δ}가 생성된다. 밴드갭이 큰 Ta₂O_{5-δ}가 증가함에 따라 계면과의 쇼트키 장벽이 더 높아지게 되고, HRS로 전환된다. SET 과정에서는 음의 전압을 가하게 되면 반대로 쇼트키 장벽이 낮아지게 되어 LRS로 전환된다.

2.2.3. GST에서의 저항 변화 현상

상변화 기억소자의 작동 방식인 낮은 저항의 결정질과 높은 저항의 비정질간의 상변화에 의한 저항변화는 앞서 살펴보았듯 결정질과 비정질 간의 원자 배열 등의 차이로 인해 초래되는 전자 구조의 차이에 의해서 생긴다. 이러한 저항 변화 현상은 전압/전류 펄스를 통해 유도되는 줄열에 의한 결정질과 비정질 두 상간의 전환을 통해 일어난다. 펄스에 의한 상변화 메커니즘이 Fig 2.10에 나타나있다. a) 먼저 짧고 강한 펄스가 가해져 전체 온도를 녹는점 이상으로 가열시킨다. b) 이후 10⁹ Ks⁻¹ 정도의 냉각 속도로 급랭시키게 되면 비정질 상태가 되어 RESET 과정이 완료된다. c) SET 과정은 상대적으로 약하고 긴

펄스를 통해 결정화 온도 이상으로 가열하여 에너지적으로 안정한 결정질 상태로 결정화되게 된다. 이를 통해 SET 과정이 완료된다.

이러한 상변화에 의한 저항 변화 외에도, GST 내에서는 Ovonic threshold switching(OTS), 전압 방향 의존성을 가지는 저항 변화 현상 등 다른 메커니즘을 갖는 저항변화 현상이 보고되고 있다. 이 중 OTS 는 전압을 가해주어 저저항 상태로 전환되었다가, 전압을 끊어주면 다시 고저항 상태로 돌아오는 비가역적인 거동을 보인다. 반면 다른 저항 변화 현상들의 경우 다른 물질들에서 보고된 저항 변화 현상들과 상당히 유사한 면을 보이며, 가역적인 거동을 보인다. 이러한 메커니즘이 아래에 간략히 소개되어 있다.

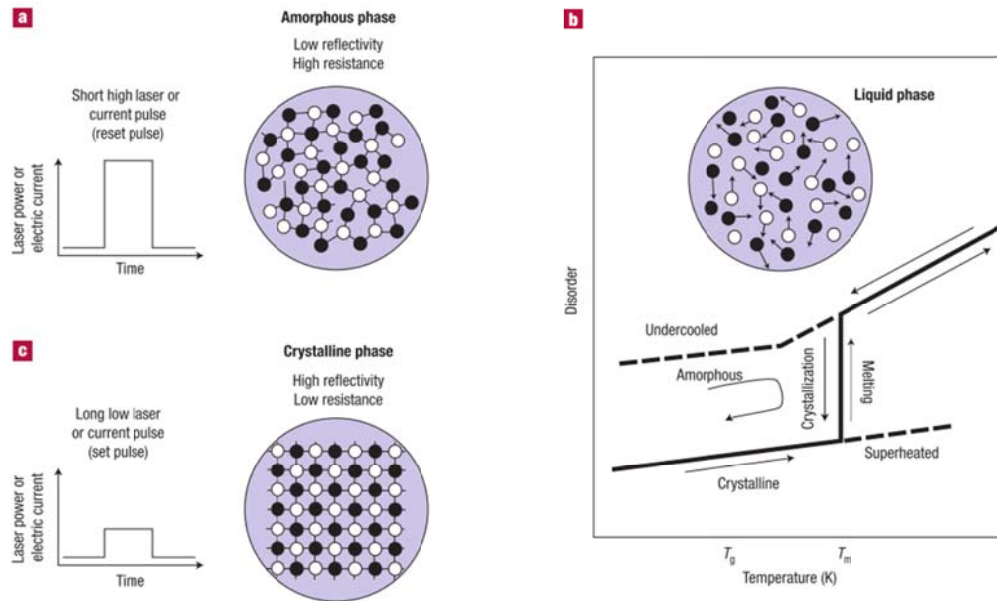


Fig 2.10. Schematic diagram of phase change mechanism by electric pulse.²

2.2.3.1. Ovonic Threshold Switching (OTS)

OTS 는 상변화물질을 이용한 저항변화소자에서 가장 기본적인 메커니즘으로, 과도한 전압을 가하지 않고도 고저항상태의 비정질상에 큰 전류가 흐를 수 있도록 해주어, 결정화 온도 이상의 온도까지 줄열을 가해주어 결정질로 변화할 수 있도록 해준다. OTS 는 상변화기억소자의 동작에 있어 가장 기초적이며 중요한 현상임에도 불구하고, 기본적인 물리적 메커니즘은 아직도 정확한 모델이 수립되지 않아 논란이 많은 부분이다. 지난 40 년간 이 현상을 설명하기 위한 많은 모델들이 제시되어왔다. 먼저, 비정질상의 전도도의 높은 열적 활성화 에너지 때문에, 최초 OTS 는 열적 파괴에 의한 현상으로 설명되었다. 이 모델에 따르면 전류 밀도가 높아짐에 따라 줄열이 발생하여 국부적인 온도의 상승이 일어나고, 이러한 국부적인 온도상승에 의해 전도도가 상승하게 되며 전도도의 상승에 따라 또 다시 전류 밀도가 더욱 더 증가하여 줄열이 더 크게 발생하게 되는 피드백 효과에 의해서 엄청난 양의 전하 운반체들이 생성되게 되고 따라서 많은 양의 전류를 흘려줄 수 있게 된다.

반면, Adler 등은 OTS 가 열적 파괴에 의한 것이 아닌, 순수하게 전자에 의한 현상임을 주장했다.³¹ 그가 주장한 전자적 메커니즘은 트랩 준위를 통한 강한 Shockley Hall Reed(SHR) 재결합과 강한 전계 및 전하 운반체 밀도 사이의 균형과 관련된 것이었다. 그의 최초 모델에서 그는 칼코제나이드 물질을 Fig 2.6 에 나타나있듯 한쪽 대의 근처에는 단일한 트랩 준위를 가지고, 반대쪽 대의 근처에 도핑 준위를 가지는 (가전자대 근처의 C^{-}_1 과 관련된 어셉터 준위와 전도대 근처의 C^{+}_3 과 관련된 트랩 준위) 일종의 도핑된 반도체로 생각했다. 낮은 전계에서는 비정질 상태의 의사 페르미 준위(quasi Fermi level)이 평형상태에서의 준위와 근접한 상태에 위치하여, ohmic 한 거동을 보인다.(Fig 2.11 상단) 이 정도의 전계에서는 전하 운반체의 생성과 재결합의 속도가 낮고,

따라서 무시될 수 있다. 전압이 증가함에 따라 강한 전계에 의해 전하 운반체의 생성이 촉진되고, 따라서 더 높은 정도의 재결합 속도에 의해 균형이 유지될 필요가 생기게 되어, 의사 페르미 준위가 비편재화된 대역으로 움직이게 된다.(Fig 2.11 중단) 재결합 메커니즘은 채워지지 않은 결함 밀도에 의존하므로, 높은 전계에서는 모든 결함들이 채워지게 되고, 따라서 재결합 속도가 굉장히 느려지게 되어, 생성 속도를 따라갈 수 없게 된다. 따라서 재결합 속도와 생성 속도의 균형을 유지하기 위해 전압 강하가 일어나게 된다. 운반체 생성은 이제 상당한 양의 자유 운반체를 통해 유지되게 되고, 이 때 의사 페르미 준위는 전도대 근처에 위치하게 된다.(Fig 2.11 하단)

Karpov 등은 최근 언급된 전압 강하를 설명하는 새로운 메커니즘으로 전계에 의한 결정질 필라멘트의 생성을 제시했다.³² 이 연구에서는 캐패시터 구조 사이에 채워진 두께 1의 비정질 GST가 V 의 전압, 즉 $E_0 = V/l$ 의 전계 아래 놓여있는 상황을 상정하였다. 전계에 의해 유도된 쌍극자 모멘트에 의해 결정핵생성이 촉진되고, OTS는 이렇게 생성되어 성장하는 결정이 굉장히 길어져($h \gg R$) 전계가 집중되면서 일어나게 된다. 이렇게 집중된 전계는 생성된 필라멘트 끝으로 계속해서 결정이 성장하게 만들며, 이러한 과정은 성장한 필라멘트가 비정질 영역을 통과하여 반대편 전극으로 닿을 때까지 계속되게 된다. 이 과정이 Fig 2.12에 도식적으로 나타나있다.

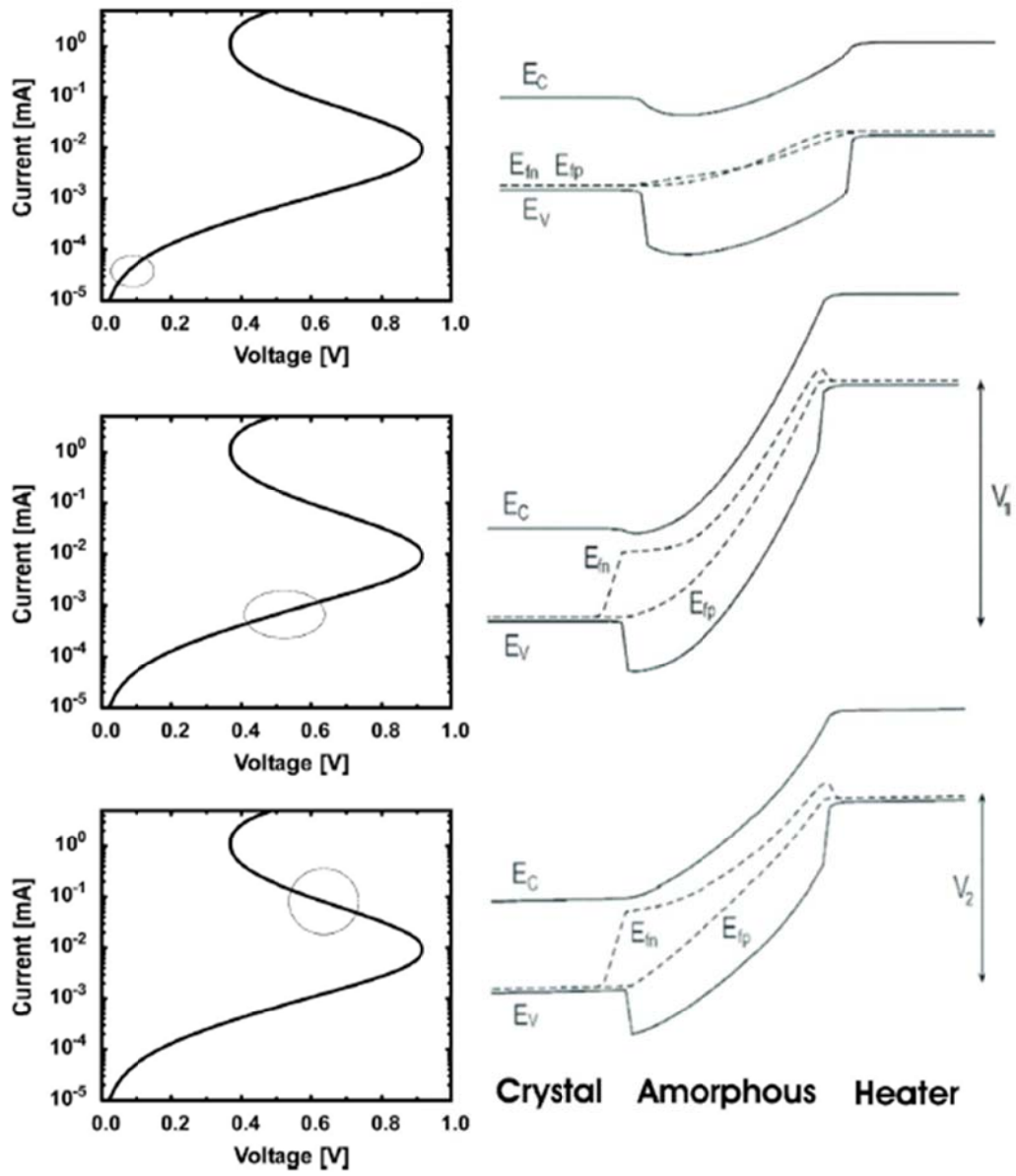


Fig 2.11. Energy band diagram along the vertical section of a PCM device corresponding to the bias condition reported on the left.¹⁷

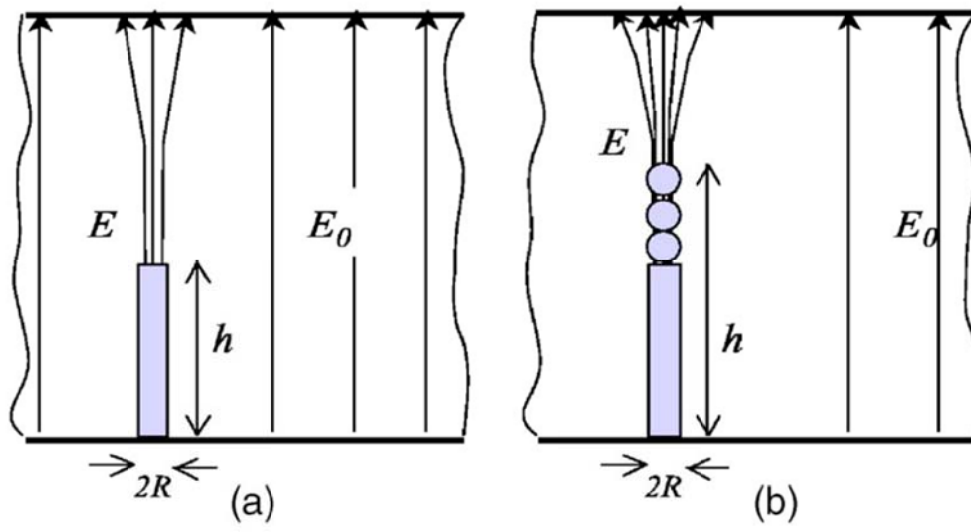


Fig 2.12. Nucleation of conductive (crystalline) phase in a host of resistive (amorphous) GST material starts with nucleation of a long cylinder embryo (a) followed by nucleation of spherical particles at the cylinder edge (b).³²

2.2.3.2. 고체 전해질로써의 GST

몇몇 칼코제나이드 물질에서는 위에서 언급된 본질적으로 단극성을 가지는 상변화에 의한 저항 변화 외에도 양극성 저항 변화 현상이 나타난다. 이는 칼코제나이드 물질의 고체 전해질적인 성격과 높은 이온 전도도에 의한 것이며, 근본적으로 2.2.2.1의 Fig 2.8 에 설명된 메커니즘과 동일한 메커니즘으로 볼 수 있다. 한 쪽 방향의 전압에서는 칼코제나이드로 이루어진 고체 전해질 내에서 전계에 의해 Cu, Ag 등의 금속 이온들이 이동하며 생성되는 전도성 필라멘트에 의해 낮은 저항상태가 되는 반면, 반대쪽 전압에서는 필라멘트가 끊어지고, 금속 이온들이 반대 방향으로 움직이며 흩어짐에 따라 다시 높은 저항상태로 전환된다. Ag-S³³, Ag-In-Sb-Te³⁴ 등 Ag 를 포함한 칼코제나이드 물질 뿐 아니라 금속이 도핑되지 않은 순수한 GST를 이용한 Cu/GST/Pt 구조³⁵에서도 이러한 저항 변화 현상이 보고되고 있다. 이러한 저항 변화 현상이 기존의 상변화를 수반하는 저항 변화에 대해 가질 수 있는 장점은 첫째, 낮은 전압 영역에서 작동 가능하다는 것, 즉 전력 소모가 낮다는 것과 둘째, 전체적인 구조적 변화를 수반하지 않기 때문에 상분리 등에 의해 생기는 신뢰성에 관한 문제가 발생할 가능성이 원천적으로 감소된다는 것이다.

3. 실험 방법

3.1. 증착 및 공정 장비

GST 박막의 증착을 위하여 DC 스퍼터링법(Sputtering)이 사용되었다. 기판은 100nm 두께의 산화된 SiO_2/Si 웨이퍼가 사용되었다. 일반적인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성의 박막 증착을 위해서는 동일한 조성을 가진 벌크 타겟이 사용되었고, Te 함량이 높은 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성의 박막은 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성의 벌크 타겟과 Te 벌크 타겟의 코스퍼터링(Cosputtering)을 통해 증착되었다. 목표한 조성을 얻기 위해 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 타겟과 Te 타겟의 스퍼터링 파워가 조정되었고, 이와 더불어 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막과 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 박막의 두께가 동일하게 증착되도록 스퍼터링 파워와 시간이 조정되었다. Fig 3.1 에 장비의 모식도가 나타나있으며, Table 3.1 에 공정 조건이 나타나있다.

전체 소자는 크로스바 구조로 제작되었으며, 상하부 전극(Ti, Pt)은 각각 E-gun evaporator (Maestech, ZZS550-2/D) 를 통해 증착되었다. 상하부 전극의 크로스바 패턴 제작은 Aligner(Karl-suss, MA-6)를 통한 포토리소그래피 공정 및 Lift-off 방법을 통해 진행되었다. 소자는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성을 이용하여 만들어진 시편(이후 225 로 칭함)과 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성을 이용하여 만들어진 시편(이후 227 으로 칭함) 두 종류로 나뉘어 제작되었다. GST 층을 제외한 나머지 부분의 제작 조건은 모두 동일하다.

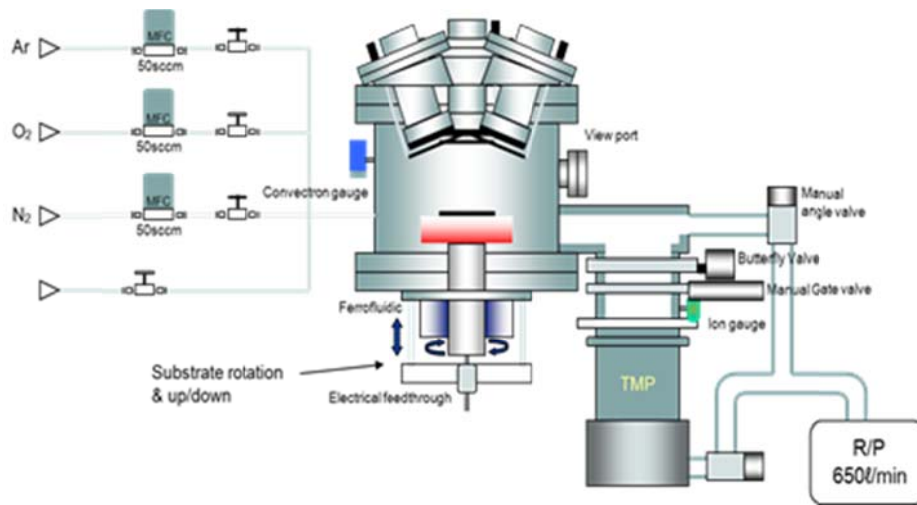


Fig 3.1. Schematic diagram of DC sputtering system used in this study.

Table 3.1. Sputtering condition of 225 and 227.

Sputtering condition		
Sample name	225	227
Bass pressure	$< 5.0 \times 10^{-7}$ torr	
Process pressure	6 mTorr	
Sputtering gas	Ar (10 sccm)	
Temperature	Room Temperature	
Sputtering power	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ target: 40 W Te target: x	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ target: 100 W Te taret : 20 W
Sputtering time	180s	45s

3.2. 소자 제작

SiO₂(100nm)/Si 기판 위에 크로스바 패턴 제작을 위한 Lift-off 공정을 위해 가장 먼저 Spin coater 로 PR(Photoresist)이 도포되었다. 이후 PR 의 soft bake 를 위해 핫플레이트에서 95℃ 에서 90 초간 가열시켰고, 이후 크로스바 패턴의 마스크를 통해 Aligner 로 포토리소그래피를 진행하였다. 패터닝된 시편은 다시 IR bake 를 위해 110℃ 에서 180 초간 가열되었고 이후 다시 Aligner 로 Flood exposure 를 진행하였다. 이후 Developing 공정을 진행하여 하부전극이 증착될 부분의 PR 을 제거하여 패터닝을 완료하였다. 패터닝된 시편 위에 먼저 접착층의 역할을 하는 30nm 의 Ti 가 증착되었고, 그 위에 하부전극으로 50nm 의 Pt 가 증착되었다. 이후 Lift-off 공정을 통해 크로스바 형태를 갖는 하부전극이 완성되었다. 이후 하부전극 제작 시와 동일한 방법으로 상부전극 패터닝이 진행되었고, 만들어진 패턴 위에 GST 및 상부전극으로 Ti 가 증착되었다. 이후 Ti 의 산화 등을 방지하고자 마지막으로 Pt 가 증착되었고, 다시 Lift-off 공정을 통해 상부전극이 완성되었다. 제작이 완료된 소자의 모습이 Fig 3.2 에 나타나있다.

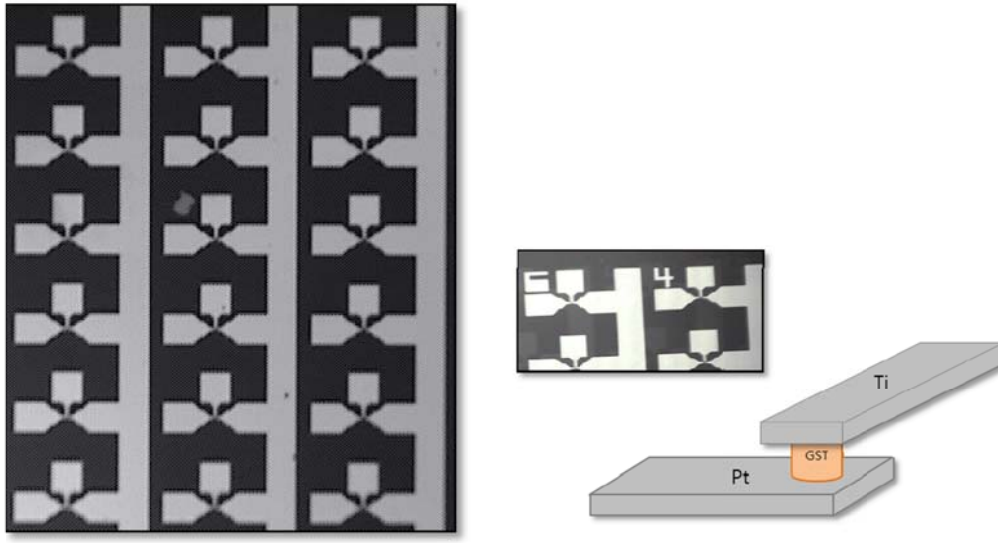


Fig 3.2. Optical microscopic image and schematic image of fabricated crossbar pattern devices.

3.3. 분석 방법

3.3.1. 화학적 특성

증착된 GST 박막의 전체적인 조성 분석을 위하여 X-ray Fluorescence Analyzer (Thermo scientific, ARL Quant'X EDXRF, 이하 XRF)가 사용되었고, 두께 방향의 조성의 균일성을 분석하기 위해서 Auger Electron Spectroscopy(Perkin-Elmer, PHI 660, 이하 AES)가 사용되었다. 또한 TEM 분석 시 함께 작동 가능한 Energy Dispersion Spectroscopy(Oxford, 이하 EDS)를 통해 미시단위에서의 조성 분석 및 원소의 맵핑을 진행하였다.

3.3.2. 전기적 특성

제작된 소자의 전류-전압 특성의 측정은 Semiconductor Parameter Analyzer(Hewlett-Packard, 4155B)를 통해 진행하였다. thermal chuck(Temptronic)에 의해 온도 변화에 의한 전류-전압 특성 변화가 측정되었다.

3.3.3 구조적 특성

증착된 박막의 결정성을 확인하고자 X-ray diffractometer(PANalytical, X'Pert Pro, 이하 XRD)가 사용되었다. 증착된 박막의 두께를 확인하고자 Field-emission scanning electron microscopy(Hitachi, S-48000, 이하 FE-SEM)이 사용되었다. 박막의 미세구조 관찰을 위한 단면 TEM 시편 제작에는 Focused

Ion beam(FEI, Helios 650) 이 사용되었으며, 박막의 미세구조를 관찰하기 위해 High-resolution transmission electron microscopy(JEOL, JEM-3000F 및 FEI, Tecnai F-20, HRTEM)이 사용되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. GST 층의 화학적, 구조적 분석

증착된 GST 층이 목표하는 조성으로 증착되었는지 확인하고자 XRF 를 통해 조성 분석을 진행하였다. XRF 의 측정 결과는 각 원소의 wt%로 나타나기 때문에, 아래 식을 통해 각 원소의 at%를 계산하였다.

$$\text{Ge at\%} = \frac{\frac{\text{Ge wt\%}}{M_{\text{Ge}}}}{\frac{\text{Ge wt\%}}{M_{\text{Ge}}} + \frac{\text{Sb wt\%}}{M_{\text{Sb}}} + \frac{\text{Te wt\%}}{M_{\text{Te}}}} \times 100$$

$$\text{Sb at\%} = \frac{\frac{\text{Sb wt\%}}{M_{\text{Sb}}}}{\frac{\text{Ge wt\%}}{M_{\text{Ge}}} + \frac{\text{Sb wt\%}}{M_{\text{Sb}}} + \frac{\text{Te wt\%}}{M_{\text{Te}}}} \times 100$$

$$\text{Te at\%} = \frac{\frac{\text{Te wt\%}}{M_{\text{Te}}}}{\frac{\text{Ge wt\%}}{M_{\text{Ge}}} + \frac{\text{Sb wt\%}}{M_{\text{Sb}}} + \frac{\text{Te wt\%}}{M_{\text{Te}}}} \times 100$$

Table 4.1 에 각각의 시편의 XRF 를 통해 얻은 wt% 값 및 이를 바탕으로 계산한 at% 값이 나타나 있다. 결과에서 볼 수 있듯이 두 시편 모두 각각 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성과 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성에 매우 근접하게 잘 증착이 된 것을 확인할 수 있다.

또한 증착된 박막이 균일한 조성을 갖고 있는지를 확인하기 위해 AES 분석을 진행하였다. 분석 결과가 Fig. 4.1 에 나타나있다. 그림에서 확인할 수 있듯이 두 시편 모두 두께 방향으로 굉장히 균일하게 증착되었음을 확인할 수 있다. 227 시편이 불순물 농도가 굉장히 낮게 잘 증착된 반면 225 시편은 산소 불순물을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 이는 두 시편을 증착할 때 가했던 스퍼터링 파워의 차이에서 기인한 것으로 보이는데, 227 시편 증착 시에 100W 의 강한 파워로 빠르게 증착한 반면 225 시편 증착 시에는 40W 정도로 상대적으로 느리게 증착이 되어서 증착 과정에서 산소가 섞여 들어가는 결과를 초래한 것으로 보인다.

증착된 박막의 결정성을 확인하고자 XRD 분석을 진행하였다. 분석 결과가 Fig 4.2 에 나타나있다. 227 시편을 XRD 로 확인한 결과 55° 부근의 Si 기판 peak 을 제외하고는 어떠한 peak 도 발견할 수 없으며, 따라서 박막은 비정질로 증착되었음을 확인할 수 있다. 위에서도 언급했듯 227 시편은 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 타겟과 Te 타겟을 통해 100W 의 스퍼터링 파워로 증착했으므로, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 타겟을 통해 40W 로 증착한 225 시편에 비해 스퍼터링되는 원자들이 더 강한 에너지를 갖고 기판으로 충돌하였을 것이므로, 결정화될 가능성이 훨씬 더 크다고 할 수 있다. 그러한 227 시편이 비정질임이 확인되었으므로, 225 역시 비정질로 증착되었을 것임을 쉽게 유추할 수 있다.

또한 SEM 을 통해 증착된 GST 층의 두께를 확인한 결과 225 및 227 모두 130nm 의 GST 층이 증착된 것을 확인하였다.

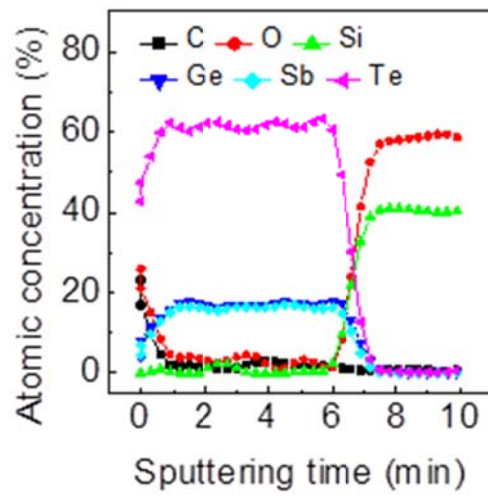
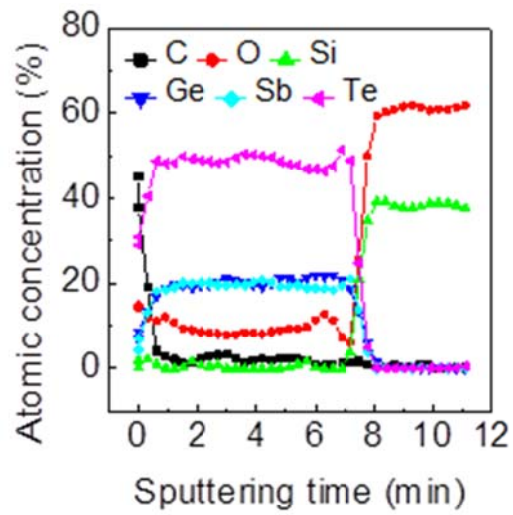


Fig 4.1. AES results of a) 225 and b) 227 samples.

Table 4.1. Composition and thickness of 225 and 227 samples confirmed by XRF and SEM.

Sample	Composition (wt%)			Composition (at%)			Thickness (nm)
	Ge	Sb	Te	Ge	Sb	Te	
225	13.6	25.0	61.4	21.43	23.50	55.07	130
227	10.5	18.3	71.2	16.95	17.62	65.43	130

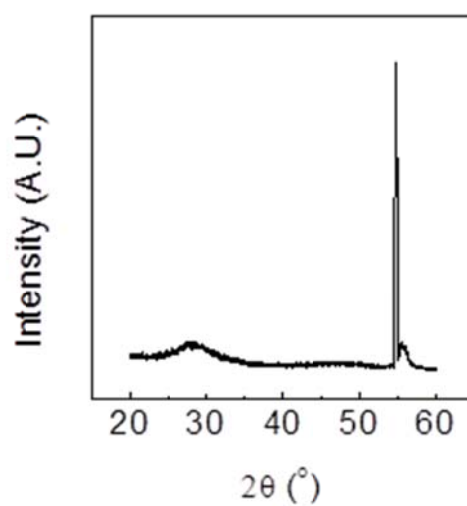


Fig 4.2. XRD results for 227 sample.

4.2. 저항 변화 거동

4.2.1. 전류-전압 특성

먼저 DC sweep 을 통해 전류의 스위칭 특성을 파악하고자 하는 실험을 진행하였다. 논의를 진행하기 전 먼저 밝혀두고자 하는 것은, 측정 결과 225 시편에서 몇 가지 부분 이외에는 대부분 227 시편과 동일한 형태의 스위칭 거동을 보였으며, 따라서 일반적인 GST 에서의 양극성 저항 변화 거동을 설명하고자 할 때는 동일한 거동을 나타내는 225 과 227 시편의 결과를 중복해서 싣는 대신 227 시편의 결과만을 기록하였고, 아래 나타난 모든 측정 결과들은 따로 명시가 되어있지 않은 이상 모두 227 시편을 통해 측정된 결과라는 것이다. 대신 225 시편과 227 시편이 서로 다른 거동을 나타내는 경우는 이를 명시하여 혼란을 막고자 하였다.

전류-전압 특성이 Fig 4.3 에 나타나있다. 소자는 최초 HRS 이며, 0V 부터 전압을 증가하며 전류의 변화를 관찰하였다. 3~4V 사이의 전압에서 최초로 저항변화를 나타내는 electroforming 과정을 관찰할 수 있다. Electroforming 과정에 의해 소자는 LRS 로 변화한다. 이후 2V 부터 -1V 까지 음의 방향으로 전압을 변화시킨 결과 최초 ohmic 한 전도특성을 보이던 소자가 -0.5V 근처에서 급격한 저항변화를 보이며(RESET 과정) HRS 로 다시 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 -1V 부터 다시 양의 방향으로 전압을 변화시킨 결과 1~2V 사이에서 다시 급격한 저항변화를 보이면서(SET 과정) LRS 상태로 변화하게 된다. 기술한 바와 같이 소자는 양의 전압에서 SET 이 일어나며, 음의 전압에서 RESET 이 일어나는 전형적인 양극성 저항 변화 거동을 나타내고 있다.

동일한 소자에서의 단극성 저항 변화 거동은 불가능한 것으로 나타났다. 최초 양의 방향으로의 전압을 가해줌으로써 electroforming 을 시켜준 이후 LRS 상태에서 또 다시 양의 전압을 인가해줄 경우 어떠한 RESET 과정도 나타나지 않고, I_{cc} (Compliance Current)에 도달하게 된다. 이 상태에서 I_{cc} 를 더 높게 설정해줄 경우에도 마찬가지로 계속해서 전압에 따라 전류가 ohmic 하게 흐르게 되고 단극성 저항 변화 거동은 나타나지 않는다. 이러한 단극성 저항 변화 거동의 부재는 SPA 장비의 I_{cc} 설정 한계인 100mA 까지 시험되었다. 이는 최초 electroforming 시의 I_{cc} 값인 1mA 의 100 배에 달하는 값으로, Ti/GST/Pt 구조에서는 단극성 저항 변화 거동이 나타나지 않는다고 봐도 무방할 것이다.

또한, 소자의 I_{cc} 를 변화시켜가면서 측정한 결과가 Fig 4.4 에 나타나있다. 최초 1mA 부터 계속해서 I_{cc} 를 낮추어가면서 측정한 결과 0.05mA 의 극히 낮은 I_{cc} 에서도 안정적인 스위칭 거동이 일어나는 것을 확인하였다. 또한 주목해야 할 것은 I_{cc} 가 감소함에 따라 LRS 에서 흐르는 전류의 양이 감소한다는, 즉 SET 과정에서 더 강한 전류가 흐를수록 LRS 상태의 저항이 더 낮아진다는, 다시 말해서 더 강한 conducting path 가 생성된다는 것이다. 이는 필라멘트 모델을 통한 저항변화 현상에서 주로 관찰되는 현상으로, electroforming 과정, 혹은 SET 과정에서 최초 생성된 양 전극을 연결하는 conducting path 를 통해 더 많은 전류가 흐르게 될수록 그로 인한 열생성 등에 의해 필라멘트 생성 반응이 더욱 촉진되어 더 강한 필라멘트가 생성되고, 궁극적으로는 LRS 의 저항이 더 낮아지게 된다는 것이다.^{36,37} 이를 통해 GST 박막에서의 저항 변화 현상이 필라멘트 생성과 끊어짐에 의한 것임을 간접적으로나마 확인할 수 있으며, 이는 후술될 GST 의 저항 변화 현상의 메커니즘을 밝히는 챕터에서 필라멘트 모델을 뒷받침하는 증거 중 하나로 다시 한 번 언급될 것이다.

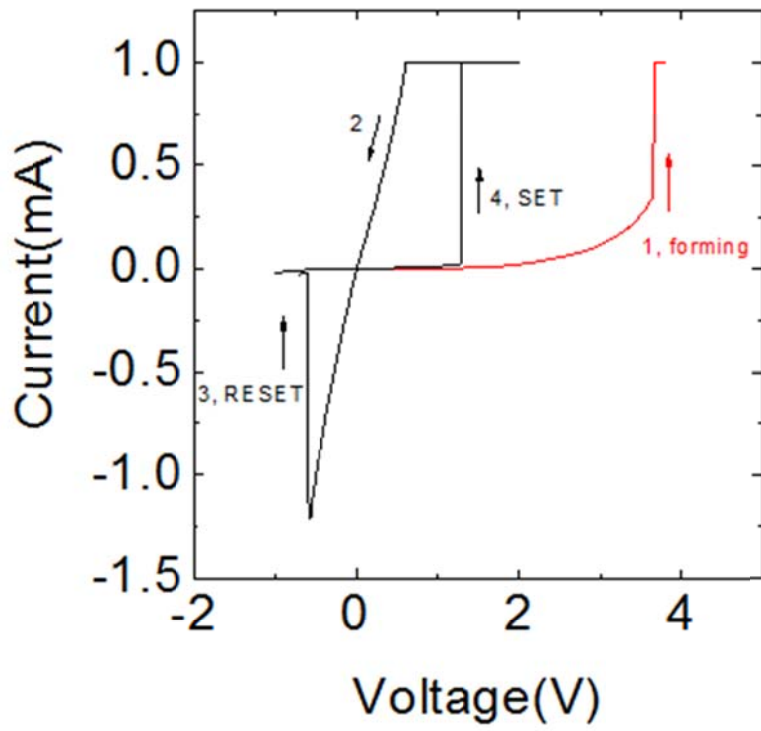


Fig 4.3. Bipolar switching behavior of GST.

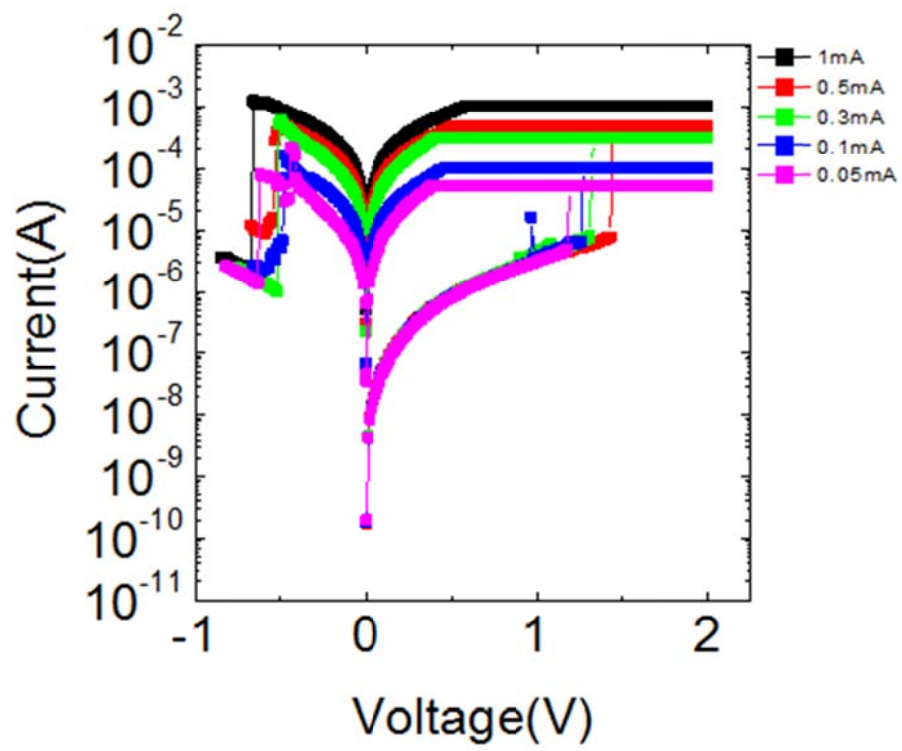


Fig 4.4. Bipolar switching behavior for various I_{cc} .

4.2.2. Te 함량이 저항 변화 특성에 미치는 영향

앞서 언급했듯이 225 시편과 227 시편은 그 조성에 차이가 있음에도 불구하고 거의 동일한 저항 변화 거동을 보였다. 그러나 최초 electroforming 과정에서 한 가지 차이를 보였는데, 그것은 electroforming 과정 시 필요한 전압이 Te 함량에 따라 달라지는 것이다. Fig 4.5 는 225 시편과 227 시편 각각 5 개의 셀을 통해 얻은 데이터를 바탕으로 조성에 따른 electroforming 시 필요한 전압을 나타낸 그래프이다. 일반적으로 electroforming 시 필요한 전압은 박막의 두께에 따라 변화하는데 ³⁸ 이 경우 두 시편의 두께는 130nm 로 동일하기 때문에, 이 차이가 두께에 의한 차이라고는 볼 수 없다. 따라서 Te 함량에 의한 차이라고 보는 것이 합당할 것이다.

일반적인 225 조성의 박막보다 Te 함량이 높을 경우 여분의 Te 는 석출물의 형태로 분리되어 존재하게 된다. 이 현상에 대한 설명은 Appendix 에서 찾아볼 수 있다. 이 때 Te 석출물의 직경은 대략 15nm 정도의 크기를 가지게 된다. 이는 제일원리 계산을 통해서도 간접적으로 유추할 수 있는 바인데, Te 함량이 늘어날수록 Ge+Sb/Te 의 값이 줄어들게 되고, 따라서 격자 내 공공 농도가 지나치게 증가하게 되어, Fig 2.3 에 나타나있듯이 전체적인 구조적 불안정을 초래하게 된다. 따라서 이러한 구조적 불안정을 감소시키기 위해 과도한 Te 가 상분리되어 석출될 것이라고 예상할 수 있다. 이렇게 미세한 결정 형태로 뭉쳐있는 Te 석출물들은 박막 내에 무작위로 분포하게 되고, Te 은 GST 에 비해 굉장히 비저항이 낮은 물질이기 때문에 227 박막 내에서의 필라멘트 생성은 전극 사이를 가로지르는 최단거리 상에 존재하는 Te 석출물들 사이를 잇는 형태로 나타날 것이다. 이는 궁극적으로 필라멘트의 형성을 더 용이하게 만들어줄 것이며, 따라서 Te 함량이 증가함에 따라 electroforming 시 필요한 전압이 증가하는 이유가 이 때문이라고 생각할 수 있다.

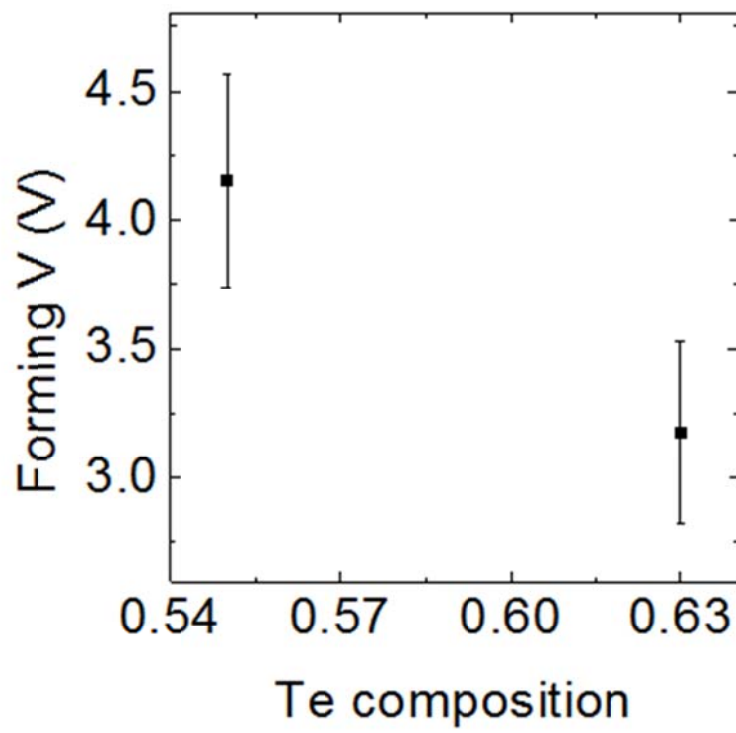


Fig 4.5. Effect of Te composition on forming voltage for electroforming process

4.3. 저항 변화 메커니즘 분석

4.3.1. 저항의 면적 의존성

앞서 언급한 저항 변화 현상을 설명하는 두 가지 대표적인 모델인 필라멘트 모델과 계면 모델의 가장 큰 차이점은 LRS 에서의 전류가 흐르는 양상이라고 할 수 있다.³⁹ 필라멘트에 의한 저항 변화 현상의 경우 LRS 상태에서의 전류가 소수의 전도성 필라멘트에 집중되어 흐르는 반면, 계면 현상에 의한 저항 변화 현상의 경우 LRS, HRS 관계 없이 전류가 전극 면적 전체에 균일하게 흐르게 된다. 따라서 계면 현상에 의한 저항 변화 현상의 경우 LRS, HRS 모두 전극 면적이 증가함에 따라 선형적으로 증가하게 되는 반면, 필라멘트에 의한 저항 변화 현상의 경우 LRS 의 전류는 전극 면적의 변화에 관계없이 그 필라멘트의 기하학적 구조에만 영향 받게 된다. 따라서 전류의 전극면적 의존성을 측정함으로써 측정하는 저항 변화 현상이 이 두 가지 모델 중 어떤 모델로 설명 가능할 것인지 가늠할 수 있게 된다. Fig 4.6 에 전류의 전극 면적 의존성 log-log plot 형태로 나타나있다. HRS 에서의 전극 면적 의존성은 1 차함수로 근사할 수 있으며, 그 기울기는 1.2 로 대략 1 에 가까운 값이다. log-log plot 에서 1 의 기울기로 근사되는 1 차함수는 곧 선형적인 비례 관계를 의미하므로, HRS 에서의 전류는 선형적인 전극 면적 의존성을 가진다고 볼 수 있다. 반면 LRS 의 경우 전류가 전극 면적의 변화와 관계없이 일정한 값을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이는 위에서 언급한 필라멘트에 의한 저항 변화 현상의 경우와 정확하게 일치하는 것으로, 따라서 GST 에서의 양극성 저항 변화 거동은 필라멘트의 생성과 소멸에 의한 저항 변화 현상임을 확인할 수 있다. 생성된 필라멘트는 전극 면적 의존성을 갖지 않는 대신, 앞서 4.2.1 절에서 언급한 바와 같이 SET

과정에서 흐르는 전류의 세기가 강해질수록(더 높은 I_{cc} 를 설정해줄수록) 전류에 의한 줄열 발생 효과가 더 강해져 필라멘트 생성 반응이 촉진되게 되고, 결과적으로 더 강한 필라멘트가 형성되어 더 많은 전류를 흘려줄 수 있게 된다. 이러한 현상이 Fig 4.7 에 나타나있다. SET 과정에서의 I_{cc} 가 높아짐에 따라 SET 이후의 LRS 상태에서 흐르는 전류가 더 증가하는 것을 확인할 수 있다.

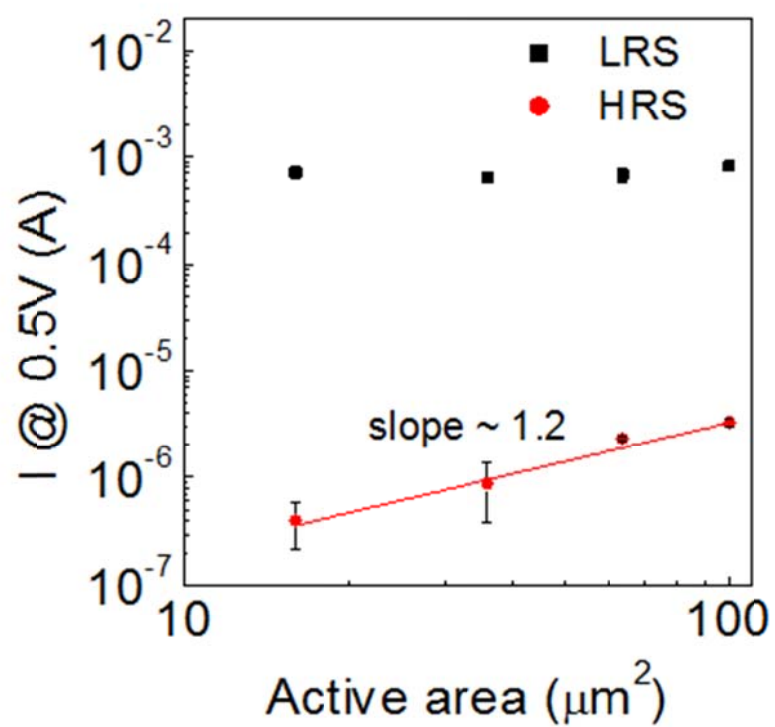


Fig 4.6. Electrode area dependence of LRS current.

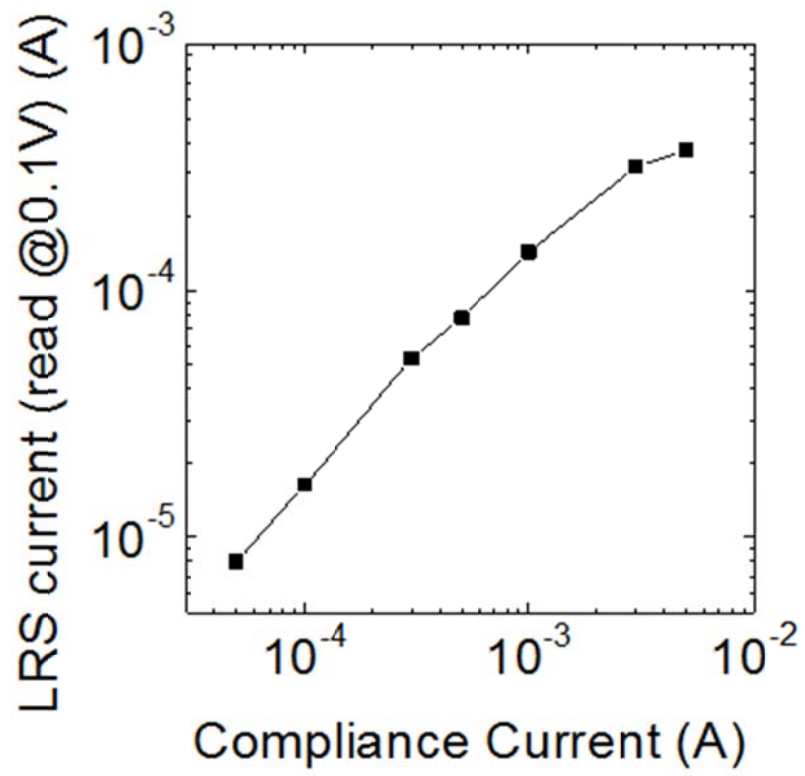


Fig 4.7. I_{cc} dependence of LRS current.

4.3.2. LRS 저항의 온도 의존성

4.3.2 절의 면적 의존성 평가를 통해 저항 변화 현상이 전도성 필라멘트의 생성과 소멸에 의한 저항 변화 현상임을 알 수 있었다. 소자는 양극성 저항 변화 거동을 보이며, 동시에 필라멘트에 의한 저항 변화를 보이는데, 이러한 거동은 2.2.2.1 절에서 Fig 2.8 과 함께 설명된 거동과 유사하다. 필라멘트에 의한 양극성 저항 변화 거동은 흔히 ECM(Electrochemical metallization memory), 혹은 CB(Conductive Bridge), PMC(Programmable Metallization Cells) 등의 명칭으로 분류되는 동작 방식으로, 일반적으로는 활성 전극에서 산화된 이동도가 높은 금속 이온들이 고체 전해질 내에서 전계가 가해지는 방향에 의해 이동하면서 반대편 비활성 전극에서 다시 환원되며 전도성이 높은 금속성 필라멘트를 생성하거나 흩어지는 현상을 통해 저항 변화가 이루어지는 메커니즘이다. 이 모델을 그대로 실험에서의 소자에 적용시킬 경우, GST 는 단순히 고체 전해질의 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. 하지만 실험에서 사용된 GST 는 금속 이온이 도핑되지 않은 순수한 상태이며, 상하부 전극으로 사용된 Ti, Pt 의 경우 대표적인 비활성 전극이므로, 어떠한 금속 물질이 필라멘트를 생성했다고 보기는 힘들다. 특히, Fig 4.8 에 나타나있는 LRS, 즉 전류가 필라멘트를 통해서 흐르는 상태에서의 전류의 온도의존성을 살펴보면 이를 더 확실하게 알 수 있다. 일반적으로 금속은 온도가 증가함에 따라 비저항이 증가하는 특성을 지니고 있는데, 이는 온도가 올라갈수록 금속 내의 격자에 위치한 원자들이 열적 에너지에 의해 각각의 평형위치에서 벗어나 진동하게 되어, 전자와 산란을 일으키게 되기 때문이다. 그러나 Fig 4.8 에 나타난 바에 따르면 필라멘트를 통해 흐르는 전류는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보임을 확인할 수 있다. 반도체가 바로 이러한 온도 의존성을 갖는데, 반도체 역시 온도가 증가함에 따른 격자 진동에 의한 전자의 이동도

감소의 영향을 받지만 그보다는 온도가 증가함에 따라 가해지는 열적 에너지에 의한 전하 운반체의 활발한 생성과 그에 따른 전도도의 증가 효과가 훨씬 더 지배적이기 때문이다. 따라서 LRS 에서 생성된 필라멘트는 GST 내에 도핑되거나, 상하부 전극에서 나온 금속 물질이 아닌 반도체 물질로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

그렇다면 LRS 에서의 필라멘트는 상하부 전극 사이의 GST 층 내에 존재하는 어떠한 원소들이 전계에 의해 박막 내를 움직이며 생성하는 것이라고 추측할 수 있다. 특히, 4.1 절에서 언급했듯이 225 박막 내에는 일정량의 산소 불순물들이 존재하지만 227 박막 내에는 일체의 불순물이 존재하지 않음에도 불구하고 둘 모두 동일한 저항 변화 현상을 보이고 있으므로, 저항 변화 현상에 박막 내에 존재하는 불순물이 개입했을 가능성을 배제할 수 있다. 따라서 필라멘트를 이루고 있는 물질의 후보군을 Ge, Sb, Te 각각의 원소로 좁힐 수 있게 된다. 그런데 이 중 Sb 의 경우 반금속(Semimetal)로 분류되는 물질로, 일반적인 반도체와는 달리 가전자대의 상부와 전도대의 하부가 일부 겹쳐져 있는 전자 구조를 지니고 있다. 이러한 반금속들은 온도가 증가함에 따라 전하 운반체가 증가하는 거동을 보이지 않기 때문에, 그 전도도가 온도에 무관하거나 혹은 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이곤 한다. 측정 결과 필라멘트를 통해 흐르는 전류는 온도에 따라 증가하는 경향을 보였으므로, 필라멘트는 Sb 로 이루어진 것이 아님을 확인할 수 있고, 따라서 필라멘트가 Sb 로 이루어져있을 가능성을 배제할 수 있게 된다.

Fig 4.8 의 온도의존성을 바탕으로 Fig 4.9 에 $1000/T$ 에 대한 여러 전압에서의 $\ln(I)$ 의 그래프를 나타내었고, 이 그래프에서의 기울기를 통해 계산해낸 전도의 활성화에너지(E_a) 값을 나타내었다. 이 때 활성화에너지 값은 0.1V 에서 약 0.03eV 정도의 굉장히 작은 값으로, 이 정도의 값은 상온에서의 열적 에너지 (kT) 값과 비견할 만한 수준이다. 만약 필라멘트가 대표적인 진성

반도체 물질인 Ge 으로 이루어져있다면, 전도의 활성화에너지는 $E_g/2$ 에 해당하는 약 0.33eV 의 값을 나타낼 것이며, 이 값은 실제로 구해진 값과는 굉장히 큰 차이를 보이고 있으므로 필라멘트는 Ge 으로 이루어진 것이 아님을 확인할 수 있다. 반면 Te 의 경우 p 형 반도체의 특성을 가지고 있으며 따라서 Fig 4.9 에서 구한 활성화에너지는 가전자대에 위치한 전자가 열적 에너지에 의해 가전자대 근처에 존재하는 어셉터 레벨로 올라가는 데 필요한 에너지로 볼 수 있을 것이다. 실제로 Te 박막에서의 실험을 통해 보고된 활성화 에너지 역시 그 구조와 측정 온도 범위에 따라 차이가 있지만 대략 0.05 ~ 0.09 eV 정도의 낮은 값을 나타내고 있다.⁴⁰

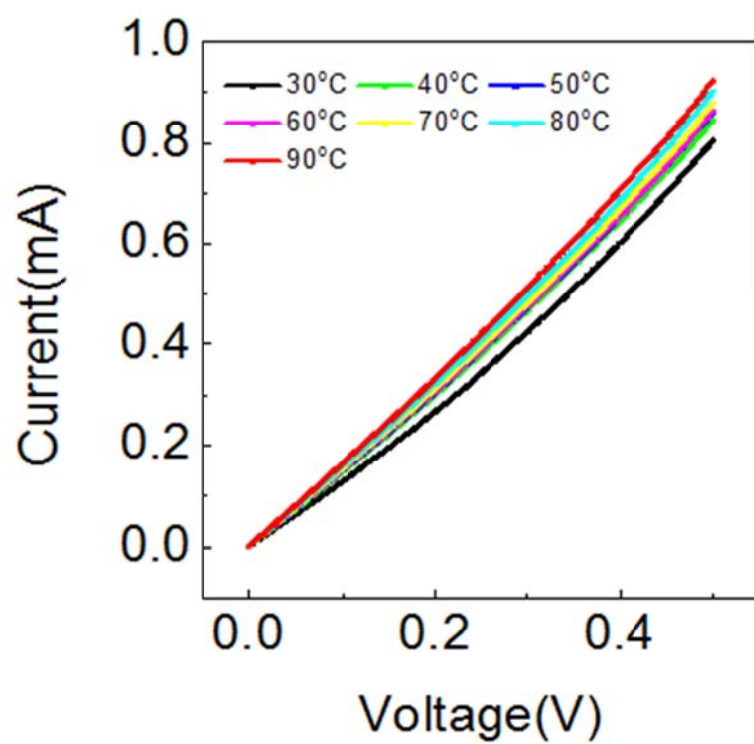


Fig 4.8. Temperature dependence of LRS current.

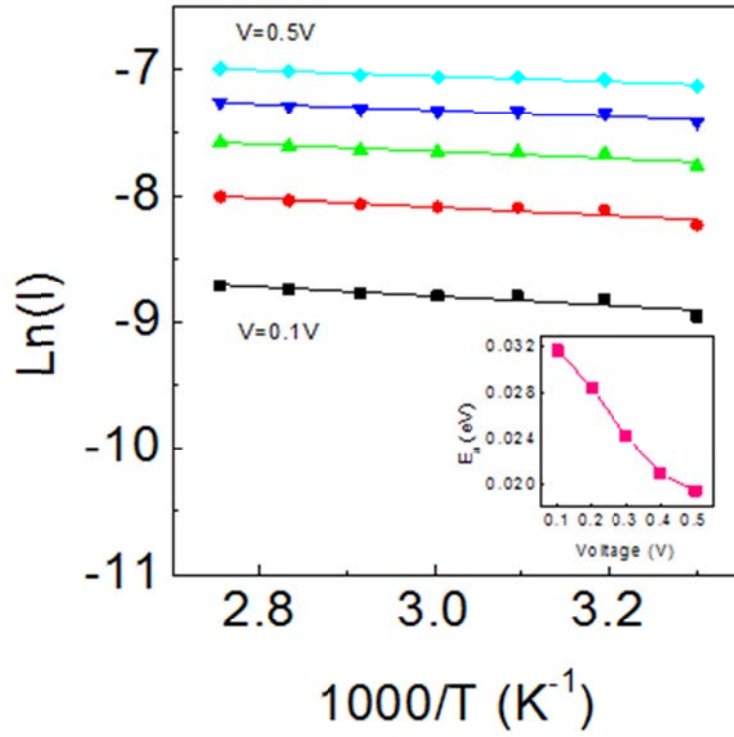


Fig 4.9. $\text{Ln } I$ versus $1000/T$ curves for LRS at given V and activation energy for conduction calculated from the slope of the best linear fitted graph as a function of V .

4.3.3. 저항 변화 현상 모델

앞 절에서 언급한 것들 이외에도 추론에 도움을 줄 만한 연구결과들이 존재한다. 대표적으로 GST 구성 원소들의 전계에 의한 이동에 대해 보고한 Yang 등의 연구결과⁴¹를 들 수 있는데, 이에 따르면 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성의 비정질 박막에 강한 전계가 가해질 경우, 각각의 구성 원소가 스스로의 유효 전하량의 부호에 따라 양쪽 전극으로 이동하게 되고, 이로 인해 박막 내의 조성의 불균형이 초래된다. 이 때 Ge, Sb, Te는 제일원리 계산에 의해 밝혀진 바에 의하면 각각 0.28, 0.38, -0.29의 유효 전하량을 가지고 있으며⁴², 따라서 전계가 가해짐에 따라 Ge, Sb는 음극쪽으로 이동하는 반면 Te는 양극 쪽으로 이동하게 된다. 더불어, Te는 낮은 끓는점과 높은 증기압 등을 통해 알 수 있듯이 구성 원소들 중 가장 이동성이 높은 물질이며, GST 내에 존재하는 비율 또한 가장 높으므로, 전계가 가해졌을 때 가장 많은 양이 이동하게 될 것으로 예상할 수 있으며, 실제로 길이 $20\mu\text{m}$, 너비 $2\mu\text{m}$, 두께 300nm 의 GST 선형 구조에 3250 V/cm 의 전계를 가했을 때 각 원소가 Fig 4.10과 같이 이동함이 보고되었다. 본 연구에 사용된 소자의 경우 SET, RESET 과정이 대략 -1V 에서 3V 사이의 전압 영역에서 이루어졌고, 이 때 상하부 전극 사이의 거리, 즉 GST 층의 두께가 130nm 임을 감안할 때 대략 $70000\sim 200000\text{ V/cm}$ 가량의 전계가 GST 층에 가해졌을 것임을 알 수 있다. 이는 앞선 연구결과의 값의 20 배~60 배에 달하는 큰 값이다. 따라서 이 정도의 강한 전계 아래에서 전계 방향으로 130nm 밖에 되지 않는 GST 층 내의 원소들이 쉽게 이동했을 것이라고 추측할 수 있으며, 특히 앞서 밝힌 바와 같은 이유로 Te가 가장 많이, 그리고 쉽게 이동했을 것으로 예상할 수 있다. 또한 어느 한 부분에 국한된 위치에서 필라멘트의 생성이 시작되기 위해서는 전계가 전극 면적 전체가 아닌 굉장히 좁은 특정 부분에 집중되어야 할 것이며, 이러한 역할을 할 것으로

예상되는 것이 TiTe_2 이다. Ti 와 GST 의 계면에서 Ti 가 GST 쪽으로 확산되어 Ti-Te 화합물(특히 TiTe_2)을 생성하며, 이러한 확산은 온도가 높아질수록 활성화된다는 것이 보고되어있다⁴³. 본 연구에서의 소자에서도 비록 외부에서 열이 가해지지는 않았지만 전류에 의한 줄열에 의해 Ti 가 짧게나마 확산하여 계면에서 Ti-Te 화합물(주로 TiTe_2 ⁴⁴)을 생성했을 가능성이 충분하며, TiTe_2 는 상당히 낮은 비저항(약 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$)를 갖는 금속성의 물질이므로, 계면에 불균일하게 생성된 TiTe_2 에 전계가 집중되어 필라멘트가 생겼을 것이라고 추측할 수 있다.

이 같은 사실을 4.3.1 및 4.3.2 절에서 언급했던 결과들과 함께 종합해보면, GST 내에서의 양극성 저항 변화 거동이 강한 전계에 의한 Te 의 이동과 그에 따르는 필라멘트의 생성과 소멸에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 저항변화의 각 단계의 메커니즘들을 Fig 4.11 및 Fig 4.12 의 모식도와 함께 아래에 설명하였다.

1) Electroforming 및 SET 과정

Fig 4.11 a) 와 같이 초기 상태에서 전압을 인가해줄 경우 전류에 의한 줄열 발생에 의해 Ti 가 GST 내로 확산하게 되고, 따라서 Ti/GST 계면에서 불균일하게 TiTe_2 가 생성된다. 이 전도성이 높은 TiTe_2 를 중심으로 약 10^5 V/cm 가량의 강한 전계가 집중되고, 이로 인해 내부의 원자들이 이동하게 된다. 이 때 가장 이동도가 높으며, (-)의 유효 전하량을 갖는 Te 은 양극 쪽으로 가장 쉽게 이동하게 되며, TiTe_2 근방 전계가 집중된 곳을 중심으로 모이면서 필라멘트를 형성하게 된다. 이렇게 필라멘트가 생성됨에 따라 전계는 계속해서 필라멘트로 집중되게 되고, Fig 4.11 b) 와 같이 주변의 Te 들이 계속해서 모여들며 필라멘트는 성장하게 된다. 이렇게 성장한 필라멘트가 반대편 전극에 도달하게 되면 Fig 4.11 c) 와 같이 상하부 전극 사이를 가로지르는 전도성 경로가 생성되게 되고, 소자는 LRS 상태로 돌입하게 된다. SET 과정은 최초의

electroforming 과정에서 이미 생성된 TiTe_2 를 중심으로 필라멘트가 재생성되는 것으로 볼 수 있고, 따라서 더 낮은 전압을 필요로 한다고 생각할 수 있다.

2) RESET 과정

RESET 과정에서 SET 과정과 반대의 전압을 인가해줄 경우, 앞서의 경우와 반대 방향의 전계가 가해지게 되고, 필라멘트를 이루고 있는 Te 원자들이 마찬가지로 전계의 영향에 의해 이동하게 될 것이다. 반면 이 과정에서 강한 결합을 하고 있는 안정한 TiTe_2 는 이러한 전계에 의한 영향을 거의 받지 않는 반면, 전계가 가장 집중되는 부분이 될 것이므로, Fig 4.12 a) 와 같이 TiTe_2 부근에서 Te 이 전계에 의해 밀려나는 효과가 가장 극대화될 것이고, 필라멘트가 가장 먼저 끊어지게 될 것으로 생각할 수 있다. 끊어진 필라멘트는 Fig 4.12 b) 와 같이 계속해서 전계에 의해 하부전극 쪽으로 밀려나게 될 것이고, 필라멘트는 소멸될 것이다. 마침내 Fig 4.12 c) 과 같이 필라멘트는 완전히 사라지게 되고, 소자는 HRS 상태로 전환된다.

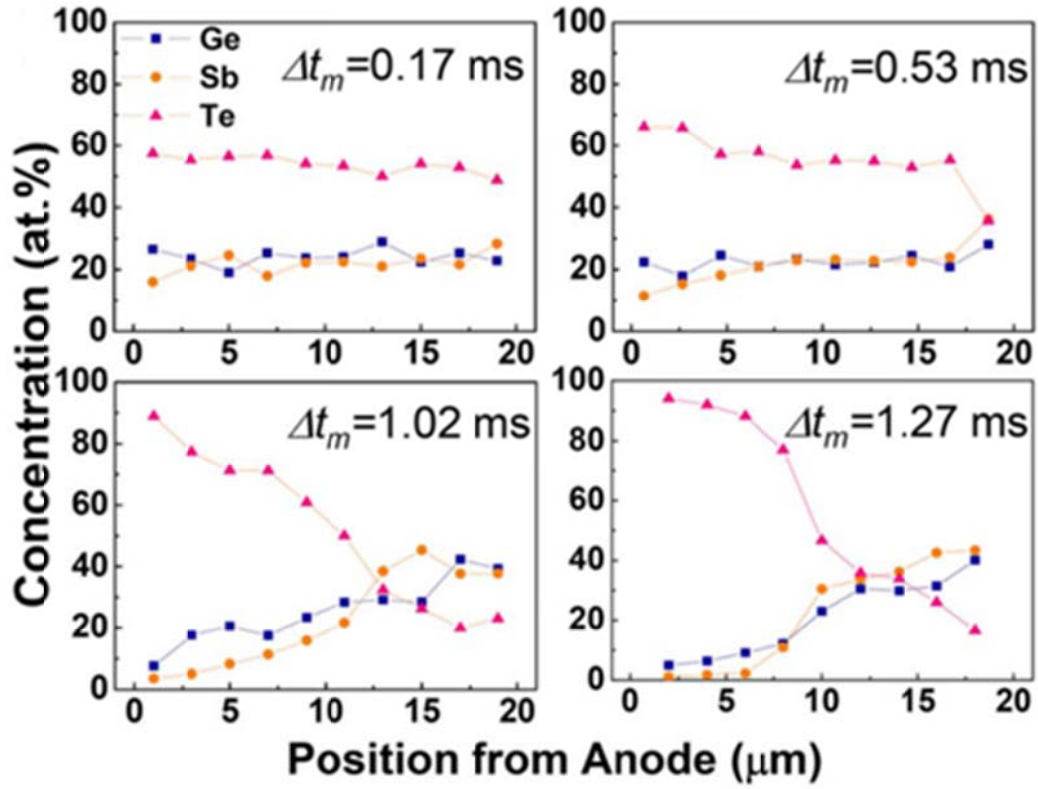


Fig 4.10. Evolution of compositional variation by the dc single-pulse stress with respect to the stress time (Δt_m) of 0.17, 0.53, 1.02, and 1.27 ms in the molten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.⁴¹

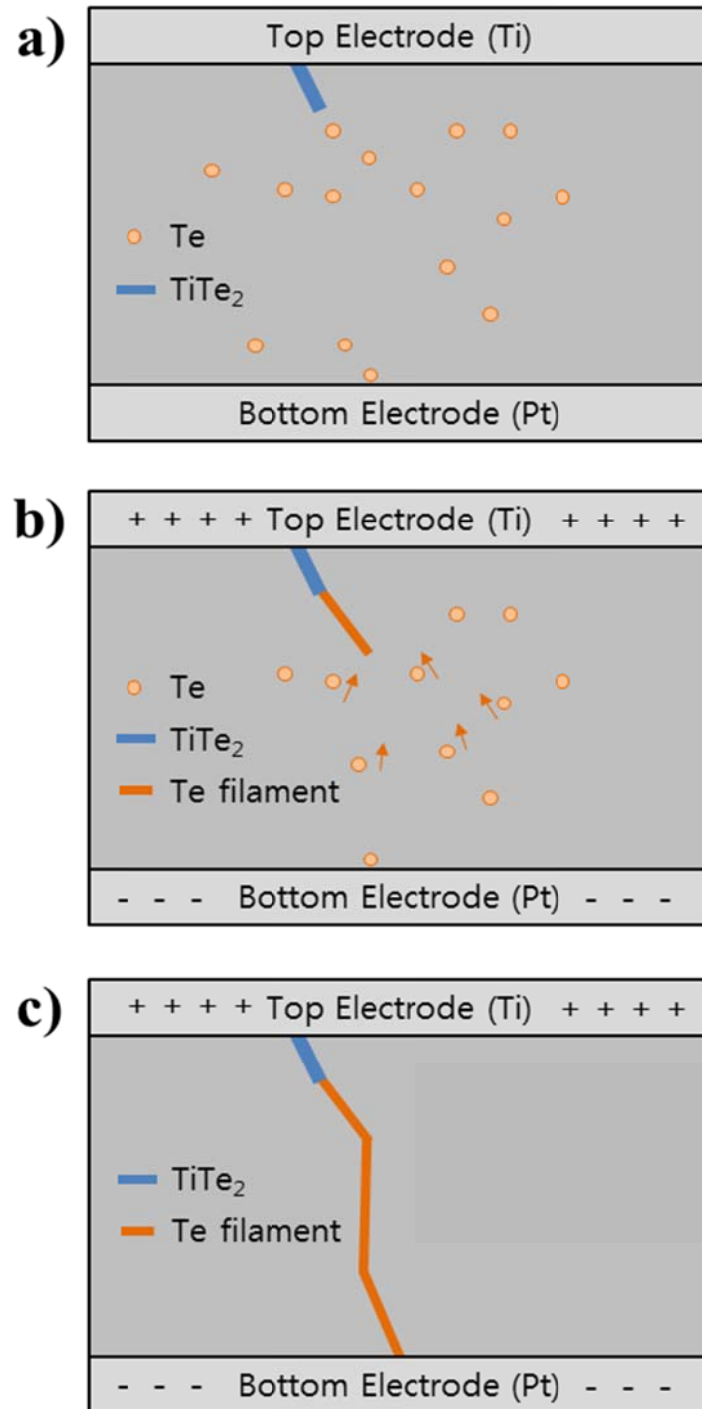


Fig 4.11. Schematic representations of the microscopic state of a) early stage of electroforming, b) electroforming / SET process, c) filament forming completion.

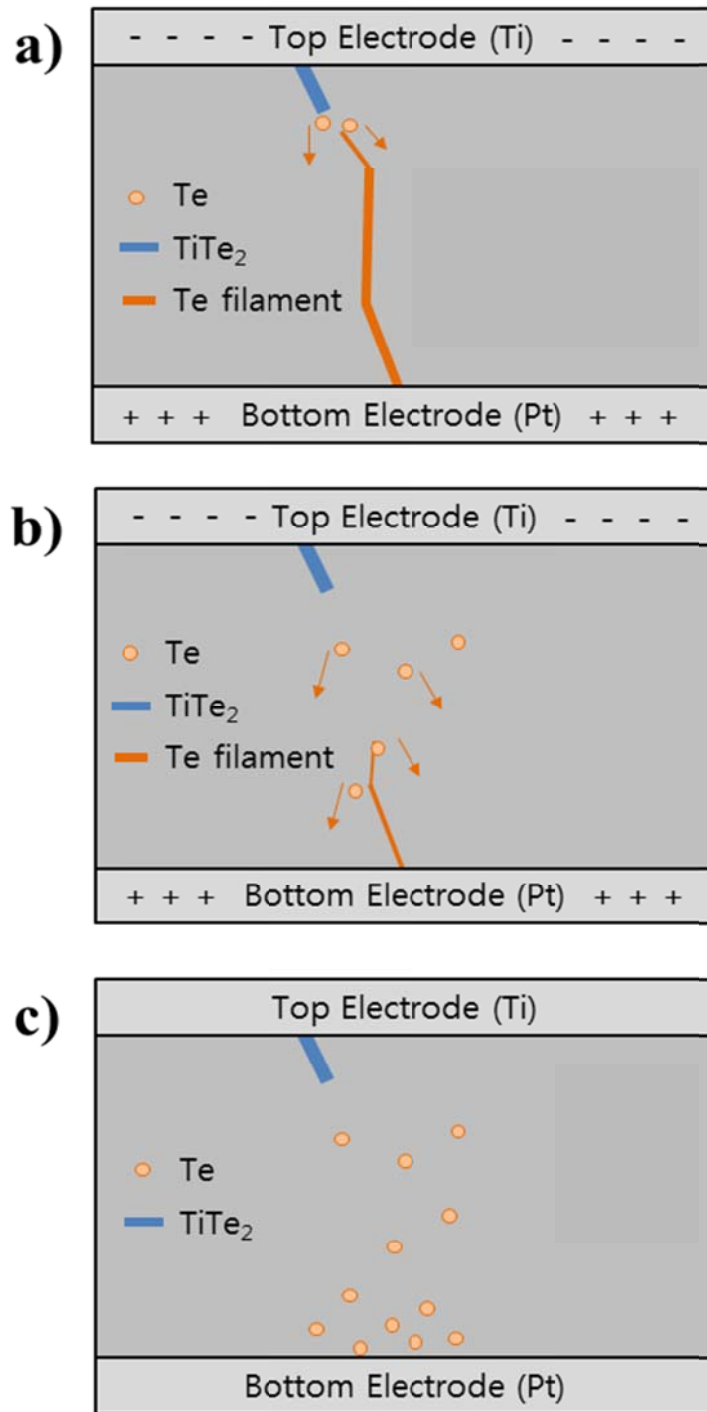


Fig 4.12. Schematic representations of the microscopic state of a) early stage of RESET, b) RESET process, c) complete dissolution of filament.

4.3.4 TEM 관찰

4.3.3 에서 제시된 모델의 타당성을 검토하고자, 15 번 가량의 SET/RESET 을 진행한 소자의 임의의 부분을 FIB 를 통해 TEM 관찰이 가능한 단면 시편의 형태로 제작하여 TEM 관찰을 진행하였다. TEM 관찰을 통해 반복적인 저항 변화가 일어난 후의 박막의 미세구조가 어떻게 변화되었는지를 확인할 수 있으며, 국부적으로 필라멘트가 생성된 부분이 임의의 부분을 선택해 얇게 제작된 TEM 시편에 포함되어있을 경우 필라멘트를 직접 관찰할 수 있을 뿐 아니라 전자 회절 패턴을 통해 필라멘트 구성 물질에 대한 여러가지 결정학적 정보를 얻을 수 있다.

Fig 4.13 a)에 TEM 의 STEM mode 에서 촬영한 소자의 단면 사진이 나타나있다. TEM 으로 단면 구조를 관찰한 결과 상부 전극의 특정 부분이 Fig 4.13 에서 나타난 것처럼 블록 솟아있는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 동일한 위치의 하부 전극쪽에서 관찰되는 밝은 부분이 주변부에 비해 밀도가 낮고 이로 인해 의해 나타나는 현상으로 추측된다. 이 부분에서 필라멘트의 생성 및 소멸 반응이 일어났을 것으로 추측하고, 이 부분을 중심으로 필라멘트를 직접 관찰하고자 측정을 진행하였다. Fig 4.13 b) 에 동일한 부분의 명시야상(Bright-Field image)이 나타나있고, Fig 4.14 a) 에는 이 부분에 대한 회절 도형(Diffraction pattern)이, 그리고 Fig 4.14 b) 에는 이 회절 도형 중 Te(101)에 해당하는 회절점을 통해 본 암시야상(Dark-Field image)이 나타나있다. 이 암시야상을 통해 Te 가 상부전극에서부터 하부전극까지 이어져있음을 확인할 수 있다. 이 암시야상에 나타난 상하부 전극을 잇는 Te 는 앞서 저항 변화 모델에서 설명한 Te 필라멘트라고 생각할 수 있다.

이 부분을 좀 더 자세히 관찰하고자 Fig 4.13 b)에 나타난 것과 같이 크게 세 부분으로 나누어서 HRTEM 촬영을 진행하였으며, 각 부분에 해당하는 HRTEM 이미지가 Fig 4.15, 4.16, 4.17 에 나타나있다. 순서대로 하부전극 부근, 중간

부분, 그리고 상부전극 부분이 나타나있으며, 비정질 기지(matrix) 내에 존재하는 결정성을 가진 부분이 하부에서 상부까지 이어져있는 것을 확인할 수 있다. FFT 를 통해 이 결정질이 Te 임을 확인할 수 있었고, 따라서 Te 로 이루어진 필라멘트가 상하부 전극 사이에 생성되어 전도성 통로를 형성하고 있다는 사실을 HRTEM 을 통해 다시 한번 확인할 수 있다.

Fig 4.14 b) 에서도 확인할 수 있듯이 필라멘트가 생성되는 부분의 하부전극 계면에는 Te 가 굉장히 크게 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있다. 게다가 필라멘트가 생성되지 않은 다른 부분에서도 Fig 4.18 와 마찬가지로 Te 가 작게나마 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있다. 이는 RESET 과정에서 필라멘트가 흩어지면서 하부전극 쪽으로 이동한 Te 가 뭉쳐있는 것으로 생각할 수 있다. 특히 스위칭이 반복된 부분(Fig 4.13 및 Fig 4.14 에 나타난 부분)에는 Te 이 더 많이 뭉쳐있게 되고, 이에 따라 국부적으로 부피가 증가하게 되어 상부전극 쪽에 Fig 4.13 에서 볼 수 있는 것과 같은 굴곡이 생기게 되는 것으로 이해할 수 있다.

또한 상부전극, 즉 Ti 부근에는 새로운 결정성을 나타내는 부분이 존재하고 있는데, FFT 이미지를 통해 이 부분이 TiTe_2 (101) 과 일치하는 면간거리를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 TiTe_2 의 생성을 좀 더 명확히 하고자 필라멘트 생성 부분 및 그 근방에 대하여 STEM / EDS 를 통해 원소별 매핑을 진행으며, 그 중 Ti 및 Te 에 대한 결과가 Fig 4.19 에 나타나있다. Fig 4.19 a)에 나타난 Ti 매핑 결과를 보면 STEM 이미지 상에서 나타난 상하부 계면에 비해 Ti 가 더 안쪽으로 확산해있는 것을 확인할 수 있으며, b)에 나타난 Te 영역과 겹치는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Ti 가 확산해 들어간 영역에서 Te 와 결합하여 결과적으로 Ti-Te 화합물이 생성되었음을 의미한다. 따라서 Ti/GST 계면에서 TiTe_2 가 생성된다는 사실을 다시 한 번 확인할 수 있다.

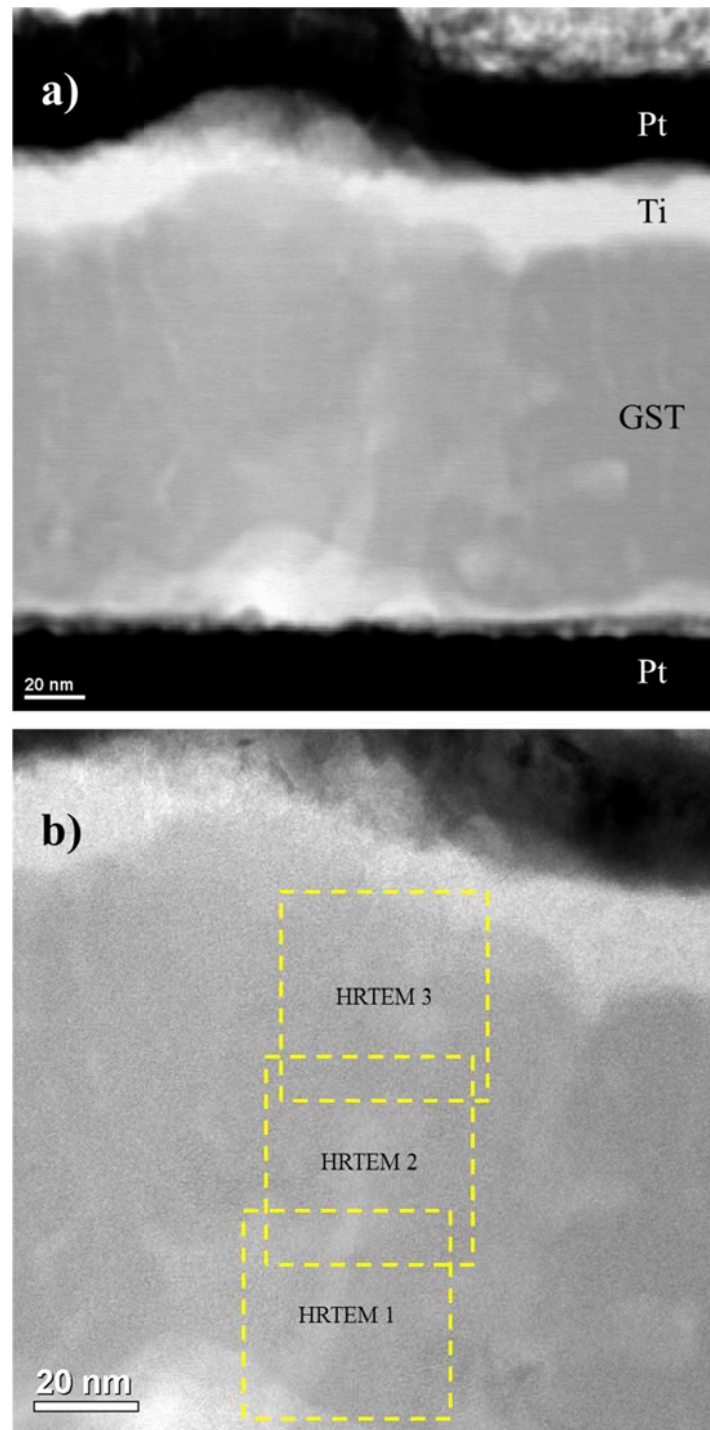


Fig 4.13. Cross-section a) STEM image and b) bright-field image of Pt/GST/Ti stack of the device. The area was divided into three parts for HRTEM observation. Each HRTEM images are shown in Fig 4.16

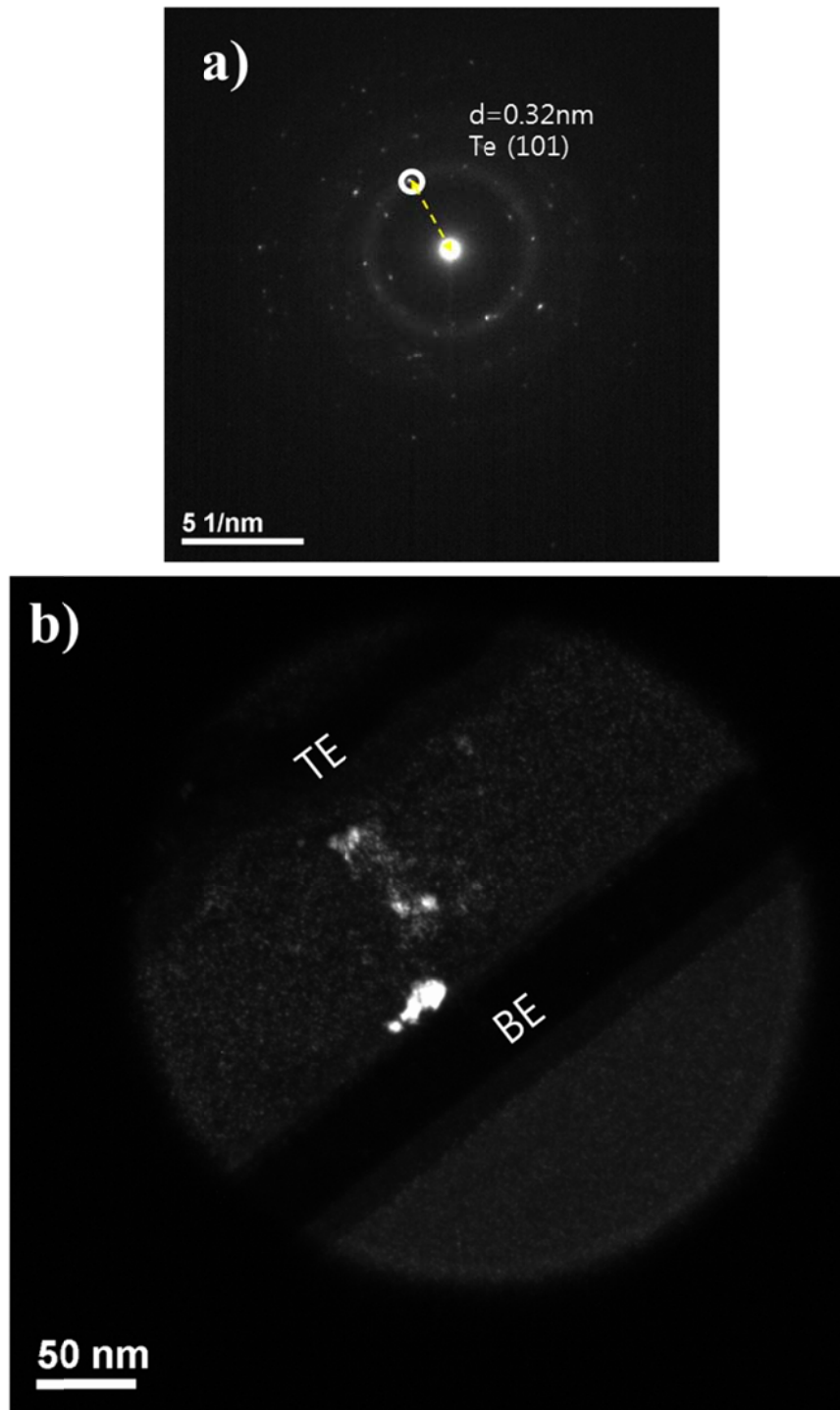


Fig 4.14. a) Selected-area diffraction pattern of the film, b) dark-field image obtained from the diffraction spot marked as a circle in the diffraction pattern.

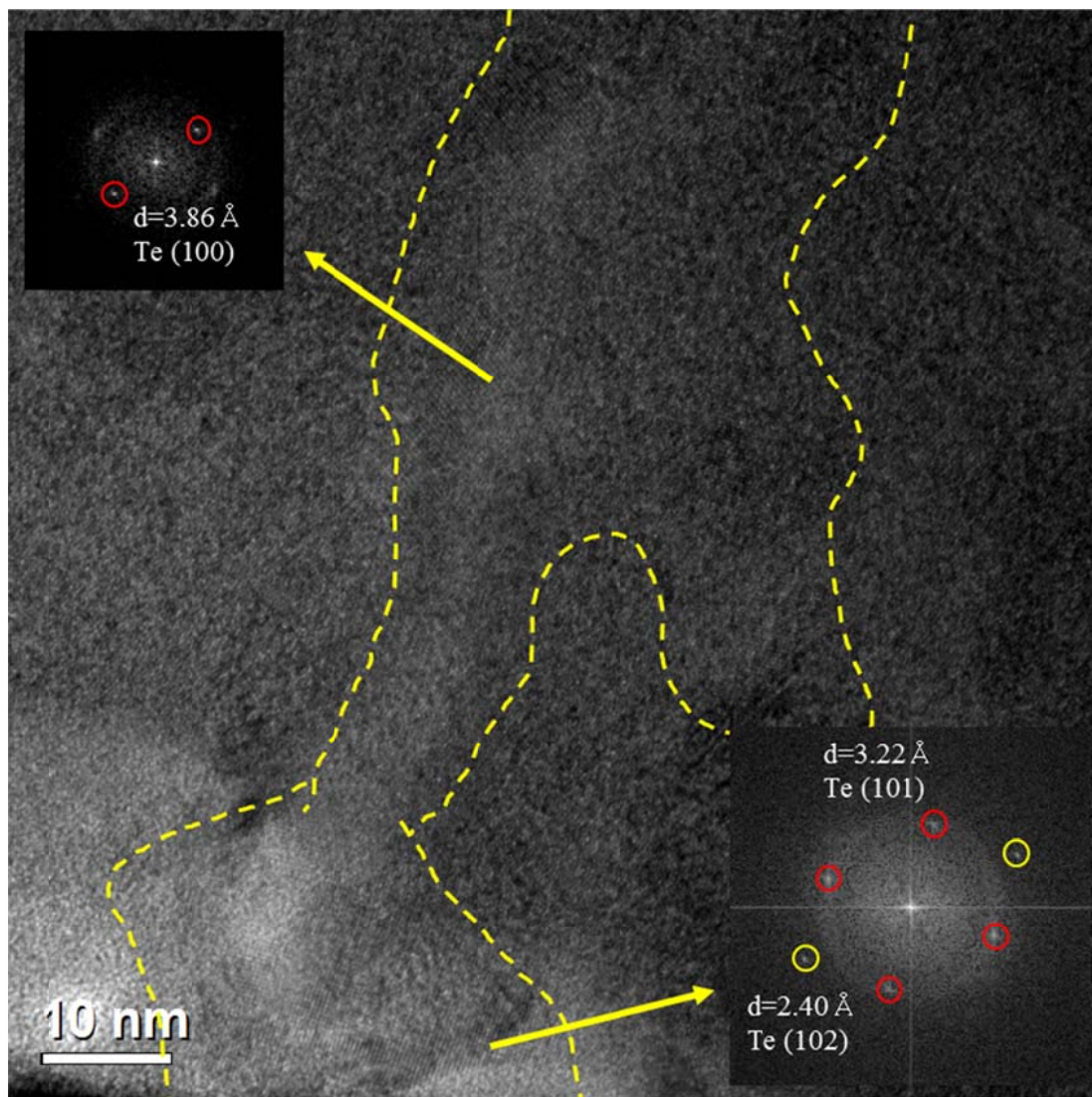


Fig 4.15. HRTEM image 1 of the region of interest.

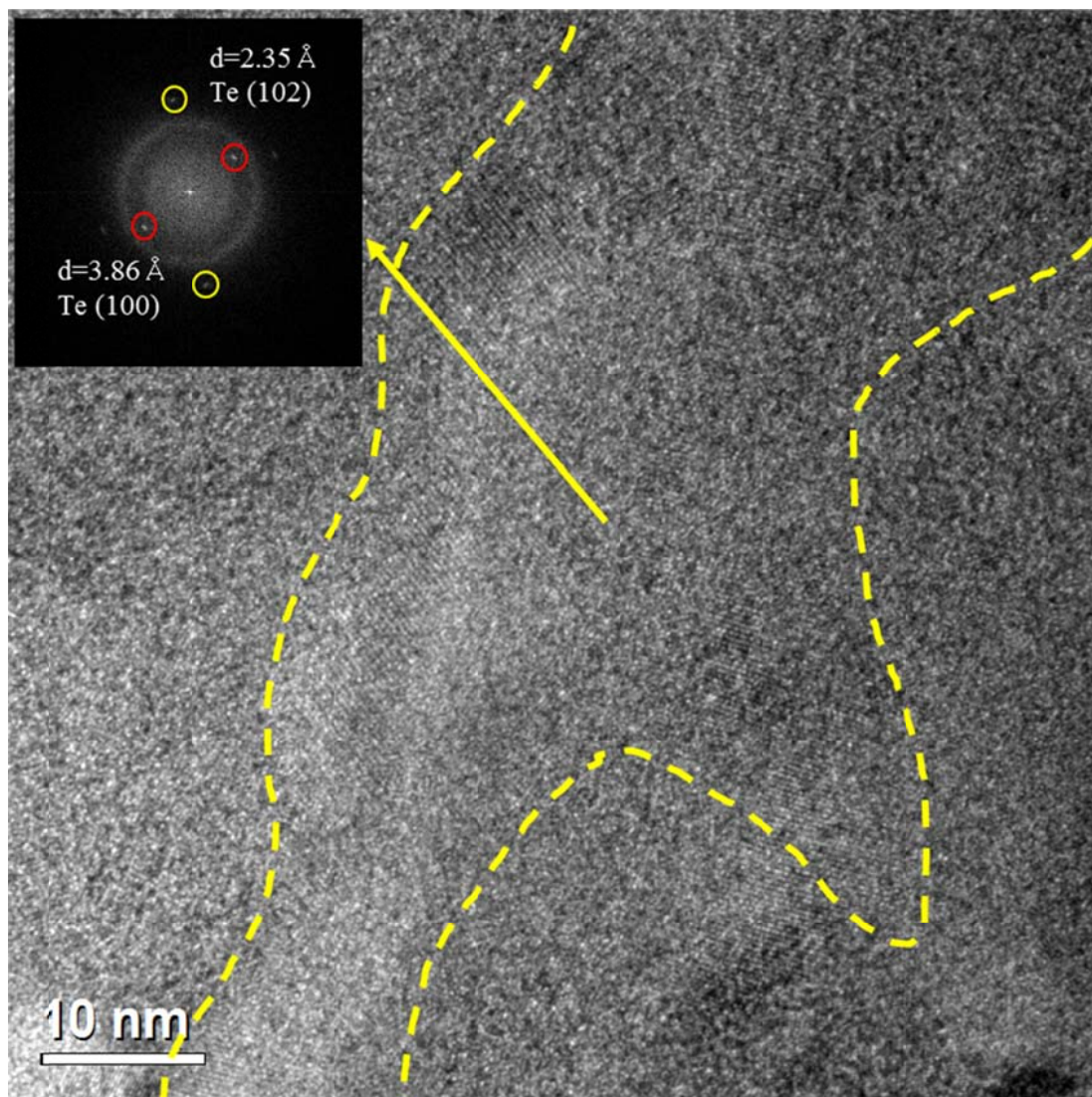


Fig 4.16. HRTEM image 2 of the region of interest.

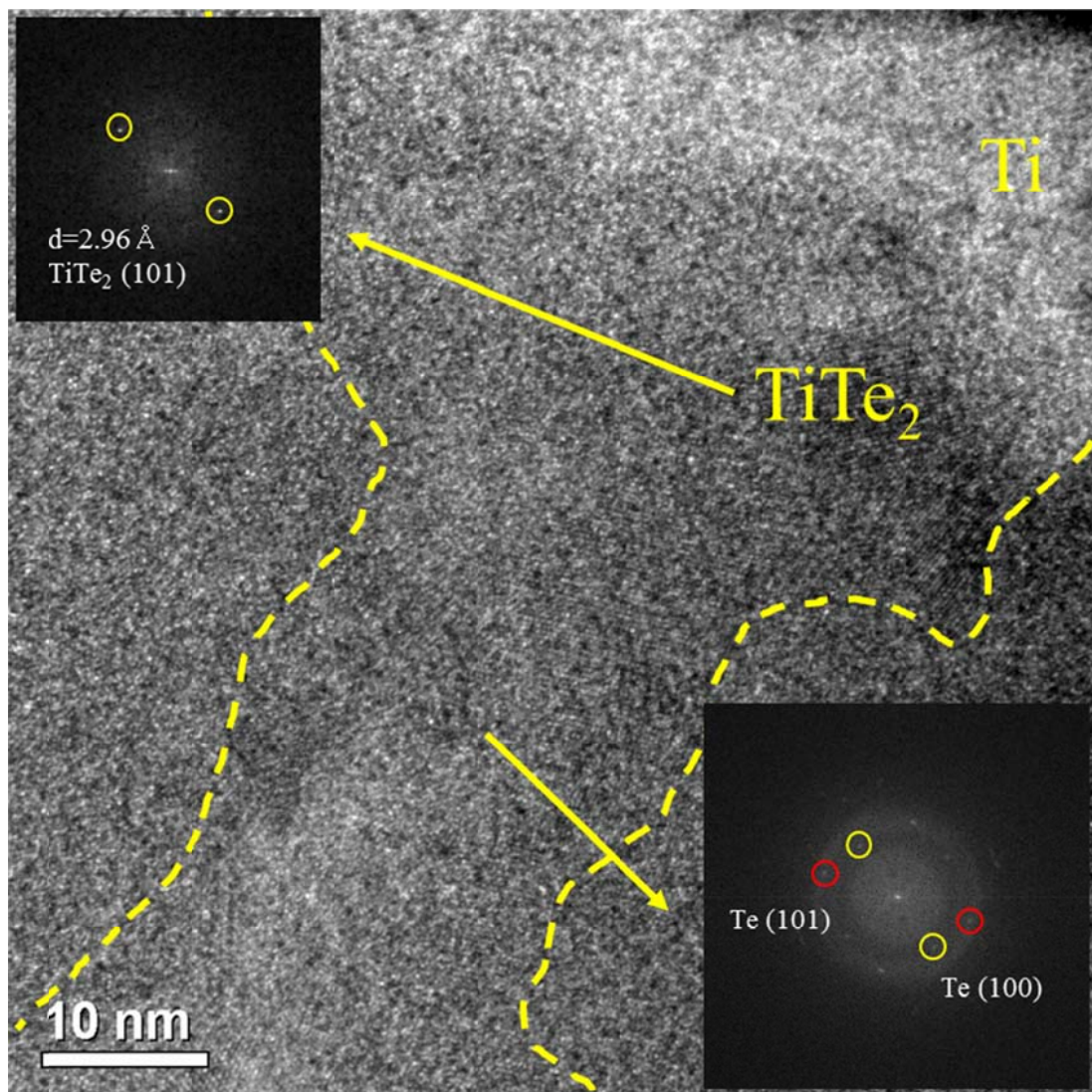


Fig 4.17. HRTEM image 3 of the region of interest.

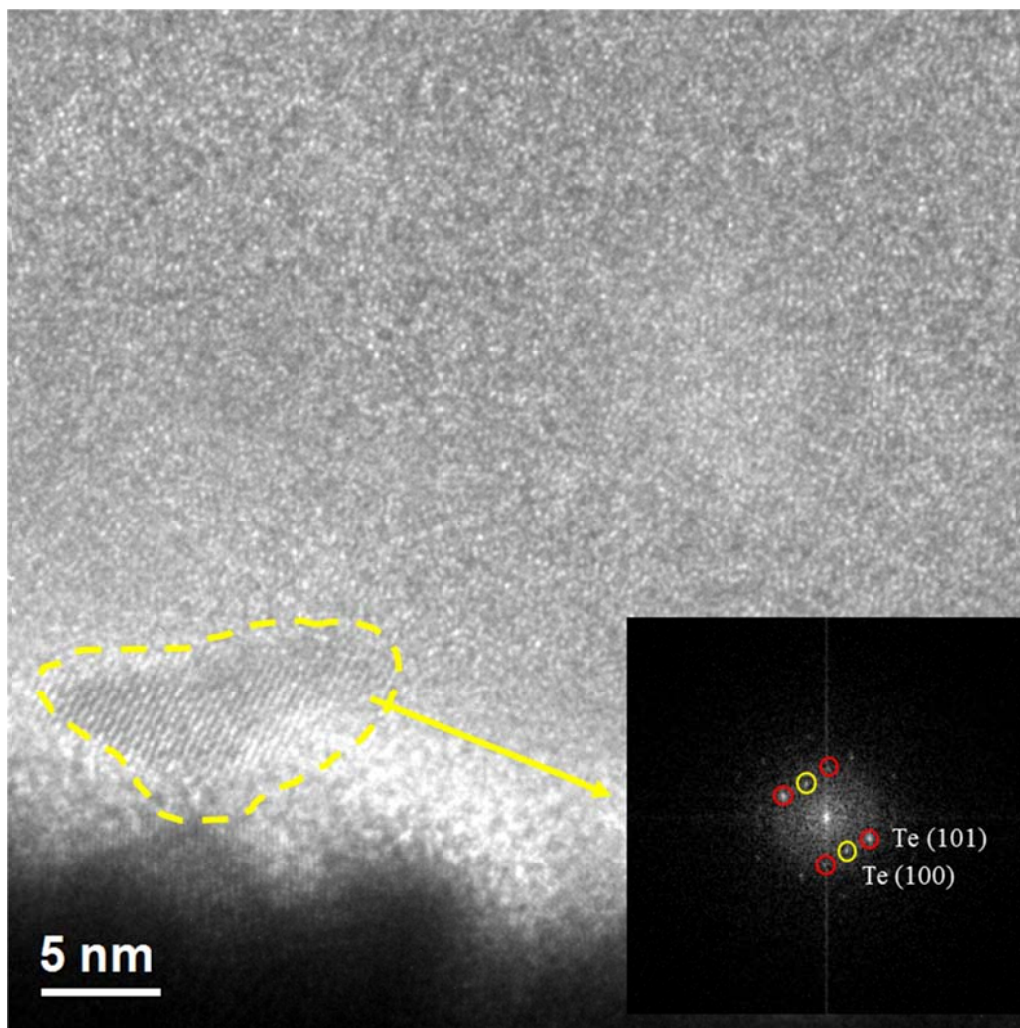


Fig 4.18. Te inclusion at the bottom electrode interface.

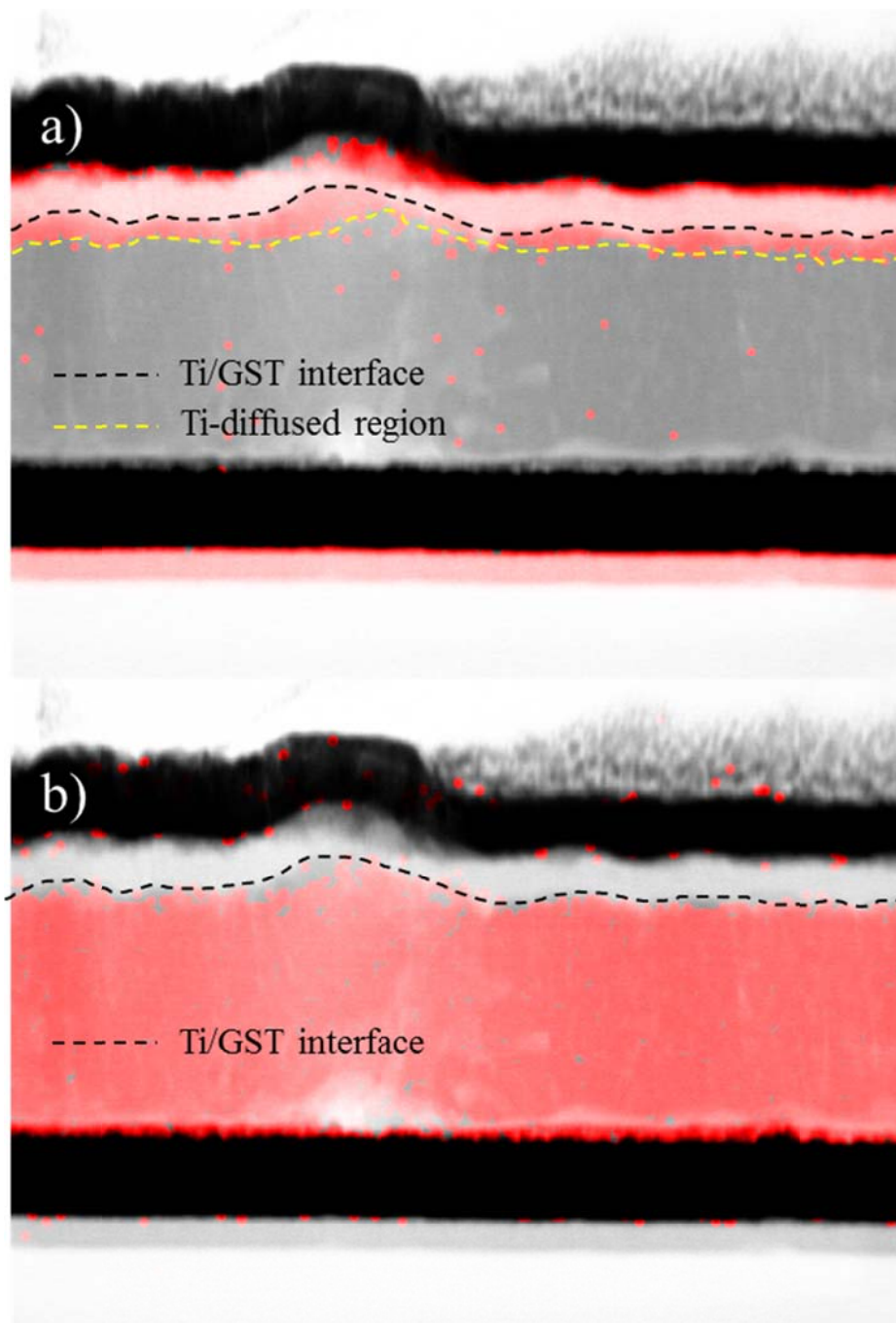


Fig 4.19. EDS elemental mapping results for a) Ti and b) Te of the region of interest.

4.4. 신뢰성 특성

먼저 지속적인 전기적, 열적 스트레스 하에서의 기록된 데이터의 안정성을 평가하고자, 80℃ 의 환경에서 10 초에 한번씩 전압을 가해주며 LRS 와 HRS 각각의 저항상태의 변화를 측정하였다. 먼저 Fig 4.20 a) 에 227 시편에 대한 Retention 결과가 나타나있다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 1000 초도 지나지 않아 HRS 의 저항이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig 4.20 b) 에는 읽기 전압(전기적 스트레스)를 변화시키면서 측정한 Retention 결과가 나타나있는데, 더 낮은 읽기 전압에서도 마찬가지로 비슷한 시간이 지나면서 HRS 의 저항이 감소하는 현상이 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 HRS 의 불안정성은 열적 스트레스에 의한 것임을 추측할 수 있다.

반면 225 시편의 경우 Fig 4.21 에서 볼 수 있듯이 10^4 초 까지 안정적으로 저항상태가 유지되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이는 HRS 상태에서의 225 과 227 의 열적 스트레스에 의한 안정성에 차이에서 기인하는 것이라고 생각할 수 있으며, 이러한 차이에 대한 정확한 원인을 밝히기 위해서는 좀 더 엄밀한 후속 실험이 진행되어야 할 것이다.

또한 반복적인 저항 변화에 대한 데이터의 안정성을 평가하고자 하는 실험 역시 진행하였다. 소자를 LRS 와 HRS 각각의 저항상태로 계속해서 변화시키면서, 각각의 저항상태가 저항변화 이후에도 안정적으로 유지되는지를 확인하고자 하였고, 그 결과가 Fig 4.22 에 나타나있다. 먼저 Fig 4.22 a) 에 나타난 227 시편에 대한 결과를 보면 소자는 대략 20 번 정도의 저항 변화 이후에 HRS 의 저항 상태가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 특이한 것은 이러한 저항 상태의 열화가 일어난 이후에도 비록 저항비가 급격히 낮아지긴 했지만, 여전히 안정적인 스위칭이 계속된다는 것이다. 반면 225

시편의 경우 Fig 4.22 b) 와 같이 약 130 번의 스위칭까지도 높은 저항비가 계속 유지되며, HRS 의 열화가 훨씬 더 늦게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 열화된 이후의 데이터는 표시하지 않았다. 이러한 HRS 의 열화 현상의 원인에 대해서는 아직 정확히 파악되지 않았으며, 마찬가지로 원인을 파악하고자 하는 후속 실험이 진행되어야 할 것이다.

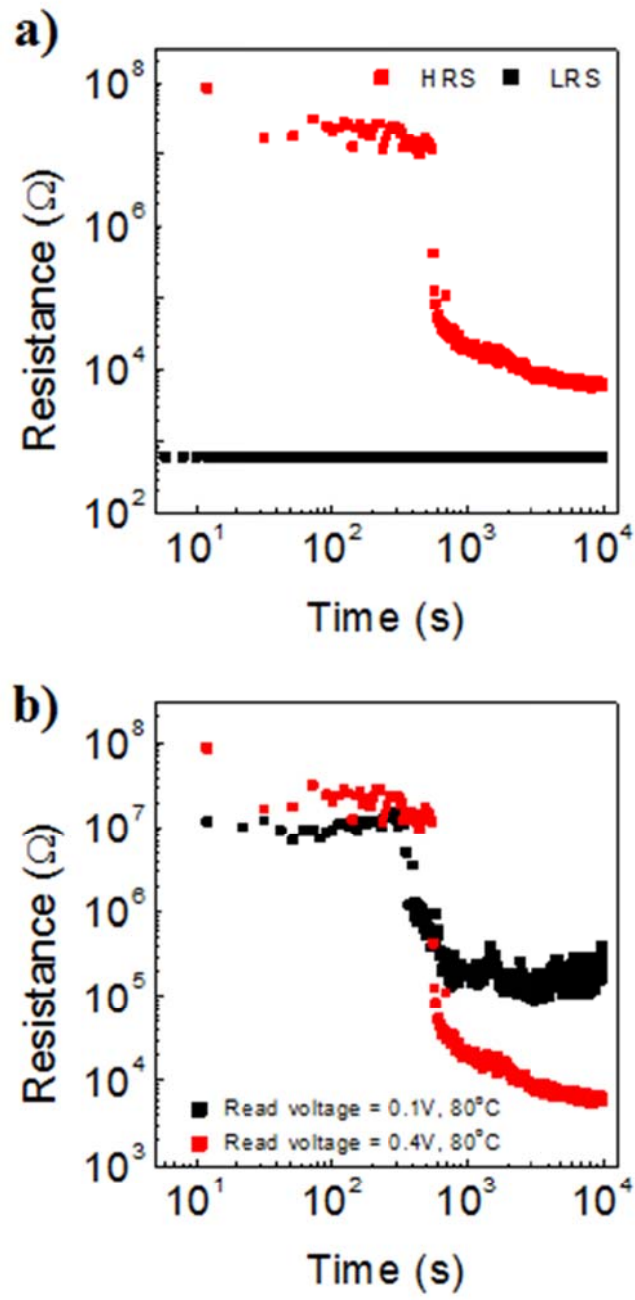


Fig 4.20. Retention characteristics for 227 samples. a) LRS and HRS retention characteristics, b) HRS retention characteristics for various read voltage.

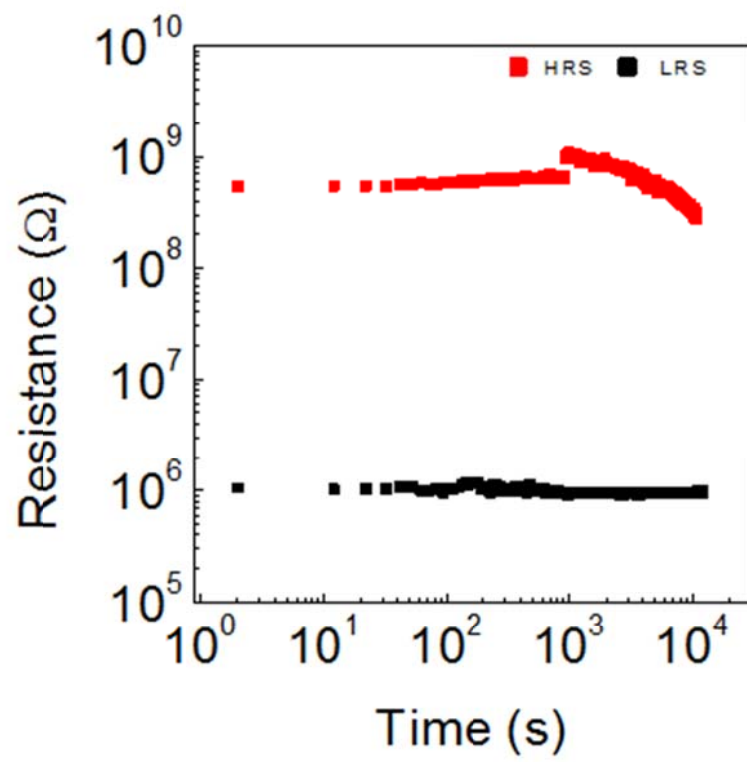


Fig 4.21. Retention characteristics for 225 sample.

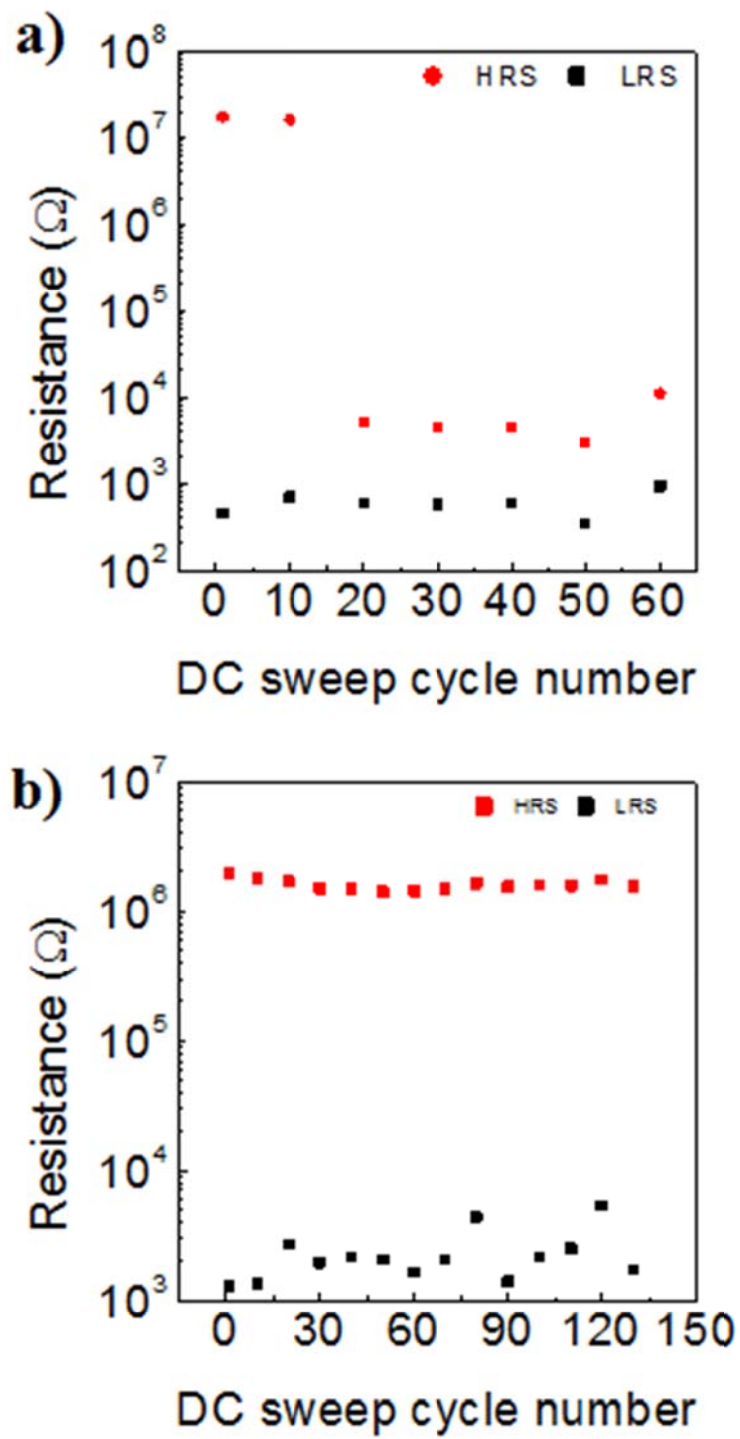


Fig 4.22. Endurance characteristics for a) 227 sample, b) 225 sample.

5. 결론

지금까지 스퍼터링 방식으로 증착된 크로스바 형태의 Ti/GST/Pt 구조를 갖는 소자를 통해 GST 박막에서의 저항 변화 현상의 메커니즘을 규명하고자 하는 연구를 진행하였다. 일반적으로 널리 쓰이는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성 및 Te 가 과량 존재하는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성 모두 동일한 양극성 저항 변화 현상을 보였다. 단, Te 함량이 높아질수록 electroforming 과정에서 필요한 전압이 증가하는 현상을 보였는데, 이는 Te 함량이 증가함에 따라 상분리되어 박막 내에 미세결정 형태로 존재하는 Te 석출물의 영향에 의한 것으로 보인다. 또한 전극 면적 의존성 및 온도 의존성 평가와 이를 바탕으로 한 활성화 에너지 계산 등을 통해 필라멘트가 Te 로 이루어져있음을 확인하였고, 이를 바탕으로 다음과 같은 저항 변화 현상 모델을 수립하였다. 초기 상태에서 상부전극에 양에 전압을 가해주게 되면 전류가 흐름에 따라 발생하는 줄열에 의해 Ti 가 GST 내부로 확산되어 계면에서 불균일하게 TiTe_2 를 생성하게 되고, 이 부분에 전계가 집중된다. 집중된 전계에 의해 박막 내부의 원자들이 이동하게 되는데, 이 때 음의 유효전하량을 가지며, 이동도가 가장 높은 Te 들이 양으로 대전된 TiTe_2 근방으로 이동하여 전도성 필라멘트를 형성하여 저저항상태로 전환되게 된다. 반대의 전압을 인가할 경우 동일한 과정을 통해 Te 들이 밀려나게 되며, 필라멘트가 끊어지고 서서히 흩어짐에 따라 전도성 통로가 소멸되게 되어 다시 고저항상태로 돌아오게 된다. 이와 같이 수립된 저항 변화 현상의 모델은 TEM 및 EDS 분석을 통해 Te 필라멘트와 TiTe_2 의 생성을 확인함으로써 그 타당성을 규명할 수 있었다. 본 연구를 통해 수립된 GST 에서의 저항 변화 현상에 대한 모델은 GST 에서의 양극성 저항 변화에 대한 이해 및 실제 소자로서의 응용에 있어 도움이 될 수 있을 것이다.

Appendix

1. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성 박막에서의 Te 석출 현상

결정상의 GST 는 Te 원자가 한 격자위치를, Ge 과 Sb 가 다른 격자위치를 차지하고 있는 rock-salt 구조를 가지고 있다. 이 때 널리 알려진 일반적인 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, 혹은 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성의 경우 약 Ge/Sb 격자점에 약 20~25% 가량의 공공이 존재하게 되며, 이러한 공공은 2.1.1.1 절에서 밝힌 바와 같이 오히려 전체적인 구조를 안정시키는 역할을 하게 된다. 그러나 Te 함량이 이보다 훨씬 높은 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성의 경우 약 40%에 육박하는 공공이 존재하게 되고, 이렇듯 지나치게 많은 공공 농도는 전체적인 구조의 불안정성을 초래하게 될 것으로 예상된다. 따라서 단일상으로 존재하기보다는 좀 더 안정한 형태로 변화하고자 하는 경향을 가질 것이라 유추할 수 있다. 이는 벌크 상태에서의 상평형도를 통해서도 확인할 수 있는데, Fig A2 에 나타난 GST 에 상평형도⁴⁵에 의하면 400℃ 이하의 온도에서 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 에 해당하는 부분(빨간 선)에서 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Te 로 분리되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 이러한 현상이 박막 형태의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 에서도 동일하게 발생하여, 박막의 저항 변화 특성에 영향을 주게 될 것인지를 알아보하고자 하였다.

먼저 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성의 박막은 ALD(Atomic Layer Deposition)를 통해 증착되었다. 이 증착 공정에 관한 자세한 내용은 Eom 등의 연구⁴⁶에 잘 나타나있다. Fig A1 에 증착에 사용된 ALD 장비가 나타나있고, Table A1 에는 증착 조건이 나타나있다. 열처리에 의한 상변화 관찰을 위한 XRD 측정을 위해서 SiO_2 기판이 사용되었으며, TEM 을 통한 미세구조 관찰을 위해서 동일한 박막이 구리 격자위에 올라간 탄소막 위에 증착되었다.

먼저 열처리에 따라 각각의 박막들이 어떠한 상태로 존재하는지 확인하고자 Table A2 에 나타난 조건으로 10 개의 시편에 대해 열처리 실험을 진행하였다. 각 시편에 대한 XRD 측정 결과가 Fig A3 에 나타나있다. 100℃ 에서 130℃ 의 결과는 140℃ 에서의 결과와 동일하여 생략하였다. 140℃ 까지 뚜렷한 피크 없이 박막은 비정질 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 150℃ 에서 새로운 피크들이 나타나기 시작하고, 이 피크는 FCC 구조의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (200) 및 (220) 피크와 동일하다. 이는 기존에 잘 알려진 대로 150℃에서 GST 가 결정화됨에 따라 나타나는 피크로 보이며, 따라서 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성은 일반적인 GST 가 갖는 FCC 구조와 동일한 구조의 결정구조를 갖거나 혹은 과량의 Te 를 남겨둔 채 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 만 먼저 결정화되는 것이라고 생각할 수 있다. 한편 180℃ 에서 새로운 피크가 나타나는데 이는 Te (101) 및 (102) 피크와 동일하다. 이는 이전에 미처 결정화되지 못하고 남아있던 Te 들이 온도가 올라감에 따라 결정화되어 나타나는 것으로 볼 수 있다. 따라서 최초 나타난 GST 피크 역시 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 로 이루어진 결정상일 것이며, 과도한 공공 농도를 갖는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 조성은 단독으로 존재할 수 없고, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성과 Te 으로 분리되는 것으로 보인다. 그렇다면 이러한 상분리가 과연 150℃ 에서 GST 결정화되면서 일어나는 것인지, 혹은 그 이하의 온도에서도 이미 분리된 상태로 존재하는 것인지에 대한 의문이 생긴다. 이를 확인하고자 70℃에서 증착된 as-dep 상태의 박막에 대한 TEM 분석을 진행했다. 박막의 HRTEM 이미지가 Fig A4 에 나타나있으며, 비정질 기지 내에 15nm 가량의 직경을 갖는 결정질 석출물이 존재하는 것을 관찰할 수 있으며, 이 부분에 대한 FFT 이미지를 통해 이 결정질이 Te 임을 확인할 수가 있었다. 따라서 박막 형태의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 에서도 Te 이 과량으로 존재할 경우 미세결정질의 형태로 상분리가 일어나게 되는 것을 알 수 있으며, 이러한 미세결정의 형태로 존재하는 Te 가 4.2.2 절에 설명한 바와 같이 저항 변화 특성에 영향을 주게 된다.



Fig A1. ALD system used in this study.

Table A1. Deposition condition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ thin film by ALD.

Deposition condition	
Precursors	$\text{Ge}(\text{OEt})_4$, $\text{Sb}(\text{OEt})_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$
Temperature	70°C
Carrier gas	Ar (50 sccm)
Purge gas	Ar (200 sccm)
Substrate	SiO_2 / Carbon (on Cu grid)

Table A2. Annealing condition of the annealed samples

Annealing condition	
Temperature	$100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ at 10°C interval
Atmosphere	N_2
Holding time	30 min

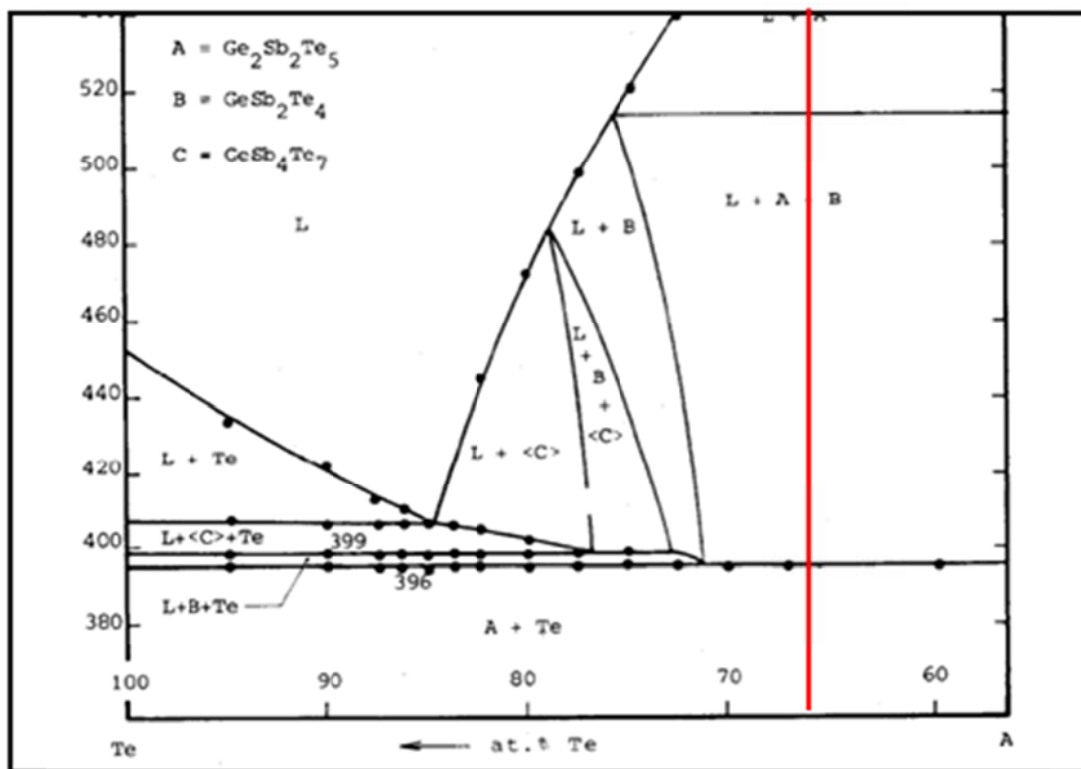


Fig A2. Phase diagram of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Te pseudo-binary system. The red line indicates $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ composition.⁴⁵

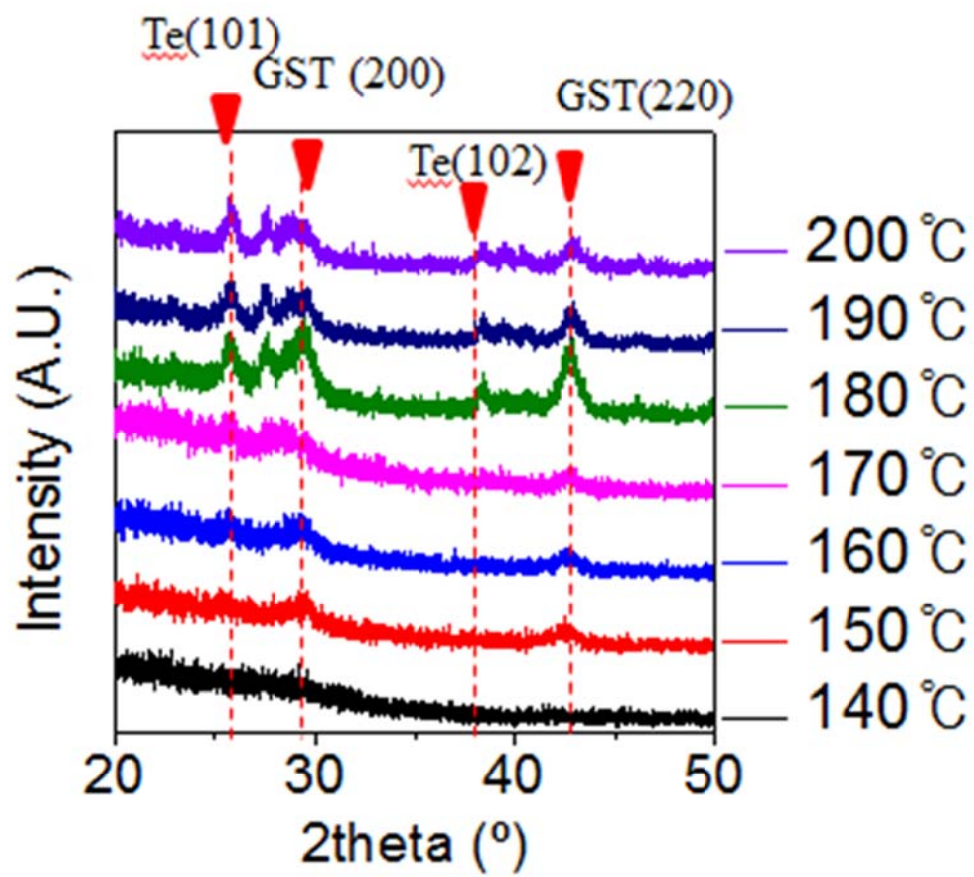


Fig A3. XRD results of annealed samples.

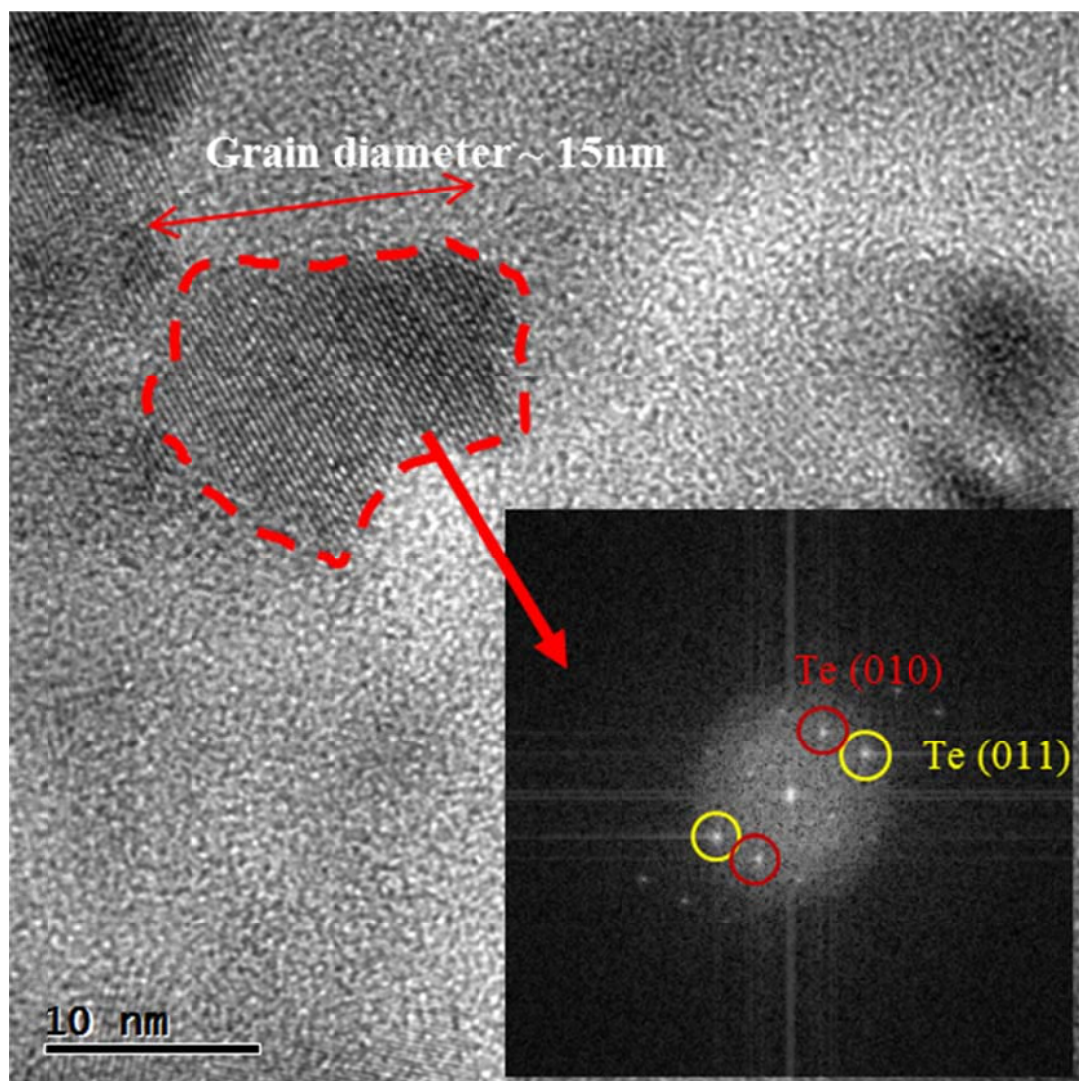


Fig A4. HRTEM image of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ film and its FFT (Fast Fourier Transform) image.

References

1. Ovshinsky, S. R., *Physical Review Letters*, **21** (20), 1450 (1968)
2. Wuttig, M.; Yamada, N., *Nat Mater*, **6** (11), 824 (2007)
3. Lencer, D.; Salanga, M.; Grabowski, B.; Hickel, T.; Neugebauer, J.; Wuttig, M., *Nature Materials*, **7** (12), 972 (2008)
4. Cho S L, Y. J. H., Ha Y H, Kuh B J, Lee C M, Park J H, Nam S D, Horii H, Cho B K, Ryoo K C, Park S O, Kim H S, Chung U I, Moon J T and Ryu B I, Symp. VLSI Tech., 96 (2005)
5. Cho, S. L.; Yi, J. H.; Ha, Y. H.; Kuh, B. J.; Lee, C. M.; Park, J. H.; Nam, S. D.; Horii, H.; Cho, B. K.; Ryoo, K. C.; Park, S. O.; Kim, H. S.; Chung, U. I.; Moon, J. T.; Ryu, B. I., VLSI Technology, 2005. Digest of Technical Papers. 2005 Symposium on, 96 (2005)
6. Kim, S. Y. L. a. K., 2004 International Conference on Integrated Circuit Design and Technology, 45 (2004)
7. Pandian, R.; Kooi, B. J.; Palasantzas, G.; De Hosson, J. T. M.; Pauza, A., *Advanced Materials*, **19** (24), 4431 (2007)
8. Li, Y.; Zhong, Y. P.; Zhang, J. J.; Xu, X. H.; Wang, Q.; Xu, L.; Sun, H. J.; Miao, X. S., *Applied Physics Letters*, **103** (4), 043501 (2013)
9. Woo, J.; Jung, S.; Siddik, M.; Cha, E.; Sadaf, S. M.; Hwang, H., *Applied Physics Letters*, **99** (16), 162109 (2011)
10. Chen, M.; Rubin, K. A.; Barton, R. W., *Applied Physics Letters*, **49** (9), 502 (1986)
11. Yamada, N.; Takao, M.; Takenaga, M., 79 (1987)

12. Yamada, N.; Ohno, E.; Akahira, N.; Nishiuchi, K. i.; Nagata, K. i.; Takao, M., *Japanese Journal of Applied Physics*, **26S4** (Supplement 26–4), 61 (
13. Iwasaki, H.; Ide, Y.; Harigaya, M.; Kageyama, Y.; Fujimura, I., *Japanese Journal of Applied Physics*, **31** (Part 1, No. 2B), 461 (
14. Wuttig, M.; Lusebrink, D.; Wamwangi, D.; Welnic, W.; Gilleszen, M.; Dronskowski, R., *Nat Mater*, **6** (2), 122 (2007)
15. Matsunaga, T.; Yamada, N., *Proc. 16th Symp. PCOS2004 1–4*, (2005)
16. Kolobov, A. V.; Fons, P.; Frenkel, A. I.; Ankudinov, A. L.; Tominaga, J.; Uruga, T., *Nat Mater*, **3** (10), 703 (2004)
17. Redaelli, A.; Pirovano, A.; Benvenuti, A.; Lacaita, A. L., *Journal of Applied Physics*, **103** (11), (2008)
18. Lee, S. R.; Char, K.; Kim, D. C.; Jung, R.; Seo, S.; Li, X. S.; Park, G.–S.; Yoo, I. K., *Applied Physics Letters*, **91** (20), (2007)
19. Yao, J.; Sun, Z.; Zhong, L.; Natelson, D.; Tour, J. M., *Nano Letters*, **10** (10), 4105 (2010)
20. Seo, S.; Lee, M. J.; Kim, D. C.; Ahn, S. E.; Park, B.–H.; Kim, Y. S.; Yoo, I. K.; Byun, I. S.; Hwang, I. R.; Kim, S. H.; Kim, J.–S.; Choi, J. S.; Lee, J. H.; Jeon, S. H.; Hong, S. H.; Park, B. H., *Applied Physics Letters*, **87** (26), 263507 (2005)
21. Ahn, Y.; Ryu, S. W.; Lee, J. H.; Park, J. W.; Kim, G. H.; Kim, Y. S.; Heo, J.; Hwang, C. S.; Kim, H. J., *Journal of Applied Physics*, **112** (10), 104105 (2012)
22. Kim, G. H.; Lee, J. H.; Ahn, Y.; Jeon, W.; Song, S. J.; Seok, J. Y.; Yoon, J. H.; Yoon, K. J.; Park, T. J.; Hwang, C. S., *Advanced Functional Materials*, **23** (11), 1440 (2013)

23. Sawa, A., *Materials Today*, **11** (6), 28 (2008)
24. Sim, H.; Choi, H.; Lee, D.; Chang, M.; Choi, D.; Son, Y.; Lee, E. H.; Kim, W.; Park, Y.; Yoo, I. K.; Hwang, H., 758 (2005)
25. Kyung Min, K.; Byung Joon, C.; Min Hwan, L.; Gun Hwan, K.; Seul Ji, S.; Jun Yeong, S.; Jeong Ho, Y.; Seungwu, H.; Cheol Seong, H., *Nanotechnology*, **22** (25), 254010 (2011)
26. Kyung Jean, Y.; Seul Ji, S.; Jun Yeong, S.; Jung Ho, Y.; Gun Hwan, K.; Jong Ho, L.; Cheol Seong, H., *Nanotechnology*, **24** (14), 145201 (2013)
27. Ahn, Y.; Lee, J. H.; Kim, G. H.; Park, J. W.; Heo, J.; Ryu, S. W.; Kim, Y. S.; Hwang, C. S.; Kim, H. J., *Journal of Applied Physics*, **112** (11), 114105 (2012)
28. Kwon, D.-H.; Kim, K. M.; Jang, J. H.; Jeon, J. M.; Lee, M. H.; Kim, G. H.; Li, X.-S.; Park, G.-S.; Lee, B.; Han, S.; Kim, M.; Hwang, C. S., *Nat Nano*, **5** (2), 148 (2010)
29. Waser, R.; Dittmann, R.; Staikov, G.; Szot, K., *Advanced Materials*, **21** (25–26), 2632 (2009)
30. Wei, Z.; Kanzawa, Y.; Arita, K.; Katoh, Y.; Kawai, K.; Muraoka, S.; Mitani, S.; Fujii, S.; Katayama, K.; Iijima, M.; Mikawa, T.; Ninomiya, T.; Miyanaga, R.; Kawashima, Y.; Tsuji, K.; Himeno, A.; Okada, T.; Azuma, R.; Shimakawa, K.; Sugaya, H.; Takagi, T.; Yasuhara, R.; Horiba, K.; Kumigashira, H.; Oshima, M., Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International, 1 (2008)
31. Adler, D.; Henisch, H. K.; Mott, S. N., *Reviews of Modern Physics*, **50** (2), 209 (1978)
32. Karpov, V. G.; Kryukov, Y. A.; Savransky, S. D.; Karpov, I. V., *Applied*

Physics Letters, **90** (12), (2007)

33. Hirose, Y.; Hirose, H., *Journal of Applied Physics*, **47** (6), 2767 (1976)

34. Yin, Y.; Sone, H.; Hosaka, S., *Japanese Journal of Applied Physics*, **45** (6A), 4951 (

35. Kim, S.; Park, J.; Jung, S.; Lee, W.; Woo, J.; Cho, C.; Siddik, M.; Shin, J.; Park, S.; Hun Lee, B.; Hwang, H., *Applied Physics Letters*, **99** (19), (2011)

36. Kyung Min, K.; Doo Seok, J.; Cheol Seong, H., *Nanotechnology*, **22** (25), 254002 (2011)

37. Rohde, C.; Choi, B. J.; Jeong, D. S.; Choi, S.; Zhao, J.-S.; Hwang, C. S., *Applied Physics Letters*, **86** (26), (2005)

38. Schindler, C.; Weides, M.; Kozicki, M. N.; Waser, R., *Applied Physics Letters*, **92** (12), (2008)

39. Muenstermann, R.; Menke, T.; Dittmann, R.; Waser, R., *Advanced Materials*, **22** (43), 4819 (2010)

40. Goswami, A.; Ojha, S. M., *Thin Solid Films*, **16** (2), 187 (1973)

41. Yang, T.-Y.; Park, I.-M.; Kim, B.-J.; Joo, Y.-C., *Applied Physics Letters*, **95** (3), 032104 (2009)

42. Zhimei, S.; Jian, Z.; Andreas, B.; Lihua, X.; Rajeev, A., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20** (20), 205102 (2008)

43. Alberici, S. G.; Zonca, R.; Pashmakov, B., *Appl Surf Sci*, **231-232** (0), 821 (2004)

44. Cordes, H.; Schmid-Fetzer, R., *Journal of Alloys and Compounds*, **216** (2), 197 (1995)

45. Legendre, B.; Hancheng, C.; Bordas, S.; Clavaguera-Mora, M. T., *Thermochimica Acta*, **78** (1-3), 141 (1984)

46. Eom, T.; Choi, S.; Choi, B. J.; Lee, M. H.; Gwon, T.; Rha, S. H.; Lee, W.; Kim, M.-S.; Xiao, M.; Buchanan, I.; Cho, D.-Y.; Hwang, C. S., *Chemistry of Materials*, **24** (11), 2099 (2012)

Abstract (in English)

Ge–Sb–Te ternary system is one of the most widely known for PCRAM (Phase Change Random Access Memory) materials among chalcogenide materials. However, shortcomings such as high power consumption for RESET process have been the obstacle for its application to the PCRAM. Recently, resistive switching in GeSbTe system without obvious phase change was reported, shedding a new light on the possibility of overcoming such demerits of conventional PCRAM.

In this study, the bipolar resistive switching of GeSbTe system was examined and the mechanism of the switching was proposed. The crossbar type devices with Ti/Ge₂Sb₂Te_x/Pt (x=5 or 7) stack with various active area (from 16 to 100m²) were fabricated in order to demonstrate bipolar resistance switching behavior of GeSbTe ternary system. Tellurium-rich (Ge₂Sb₂Te₇) composition was adopted to demonstrate the effect of excess Tellurium on device operation in comparison with conventional Ge₂Sb₂Te₅ composition. Typical bipolar resistive switching with high R_{HRS}/R_{LRS} was observed while unipolar switching was not possible for both compositions. Both compositions showed almost identical switching characteristics except that the forming voltage is decreased as Tellurium concentration increases. HRS (OFF–State) current showed linear dependence of electrode area while LRS (ON–State) did not, which implies the filamentary nature of this resistive switching phenomenon. LRS conductivity showed a semiconducting behavior ($d\sigma/dT > 0$), suggesting that the conducting filament was composed of semiconducting elements. Taking these observations into consideration,

the filamentary bipolar switching of GeSbTe system can be attributed to formation and rupture of the conducting filament composed of Tellurium by migration of Tellurium atoms under high electric field. High resolution transmission electron microscopy confirmed this hypothesis. Also, reliability characteristics were examined for practical application of the devices.

감사의 글

가장 먼저 부족한 저를 믿고 지도해주신 황철성 교수님께 큰 감사의 인사를 올립니다. 교수님의 제자가 된 것은 저에게 있어 가장 큰 행운입니다. 앞으로의 인생에서도 교수님께서 몸소 보여주신 학문에 대한 열정과 지혜, 삶에 임하는 자세를 마음 속에 새기고 살아가도록 하겠습니다.

그리고 심사를 맡아주신 김형준 교수님과 한승우 교수님께도 감사의 말씀을 드리고자 합니다. 심사 간 보여주신 날카로운 통찰력과 아낌없는 조언들은 앞으로의 공부에 있어서도 큰 자산이 될 것이라 믿어 의심치 않습니다.

더불어 부족한 저를 항상 이끌어주고 도와준 태용이형, 태홍이를 비롯한 유전박막실험실 선후배님들과 반공연 선후배님들에게 너무나 감사하다는 말을 전하고 싶습니다. 늘 그래왔듯이 앞으로도 꼭 서로에게 의지가 되는 존재가 되었으면 합니다.

그리고 마지막으로, 항상 못난 저를 믿고 응원해주시는 부모님과 동생에게 사랑과 존경을 담아 감사의 말씀을 드립니다.

2014년 1월 유시정 올림